N° d'ordre : 26

THÈSES

présentées
A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BESANÇON
pour obtenir
le titre de DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ
par

Louis CABUT
Ingénieur-Chimiste E. S. C. I. L.

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude de l'Hydrogénation Catalytique des Nitrosochlorures

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 15 Janvier 1957 devant la Commission d'Examen

Jury MM. M. DUFFIEUX — Président
R. JACQUEMAIN, R. PERROT — Examinateurs

F. ANDRÉ
5, Rue Bugeaud, 5
LYON
1957

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BESANÇON

pour obtenir

le titre de DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

par

Louis CABUT

Ingénieur-Chimiste E. S. C. I. L.

R. UNIV
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude de l'Hydrogénation Catalytique des Nitrosochlorures

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 15 Janvier 1957 devant la Commission d'Examen

Jury MM. M. DUFFIEUX — Président
R. JACQUEMAIN, R. PERROT — Examinateurs

U N I V E R S I T E d e B E S A N C O N

FACULTE DES SCIENCES

Doyen honoraire : M. GLANGEAUD

Professeurs honoraires : MM. JOANNIS, TOURNEUX, TRILLAT, VINCENSINI.

Maître de Conférences honoraire : M. GRANIER

Doyen :

M. CHATELET, O.A.

Assesseur :

M. MESNAGE, O.I.		Chronométrie

Professeurs :

MM. BAILLAUD,	L.H. O.I.	Astronomie
JULLIEN,	O.L.H. C.G. MM. O.I.	Zoologie
DUFFIEUX,	O.I. M.A.	Physique
MESNAGE,	O.I.	Chronométrie
JACQUEMAIN,	L.H. C.G. O.I.	Chimie Appliquée
TRONCHET,	O.I.	Botanique
CHATELET,	O.A.	Calcul Différentiel et Intégral
PERROT,	O.I.	Chimie Générale
THIRY,		Mécanique Rationnelle et Appliquée
CROISOT,		Maître de Conférences de Mathématiques Générales
QUANTIN,	O.A.	Maître de Conférences de Botanique
THEOBALD,	L.H. O.A.	Maître de Conférences de Géologie.
el. DU MARACHE,		Maître de Conférences de Physique
DREYFUSS,	O.A.	Géologie et Minéralogie
UEBERSFELD,		Maître de Conférences de Physique
ROUQUAIROL,		Secrétaire des Facultés.

A MES CHERS PARENTS

A MA FIANCEE

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Générale de la Faculté des Sciences de l'Université de Besançon sous la direction de Monsieur le Professeur R. PERROT.

Je suis heureux de pouvoir exprimer à mon Maître mes sentiments de vive reconnaissance pour les conseils éclairés qu'il m'a prodigués et l'intérêt constant avec lequel il a bien voulu suivre et guider mes recherches.

Je remercie également mes anciens Professeurs de l'Ecole Supérieure de Chimie Industrielle de Lyon, dont l'enseignement m'a été si précieux.

Je n'oublie pas non plus mes camarades de laboratoire qui ont su en maintes occasions me prouver leur amitié.

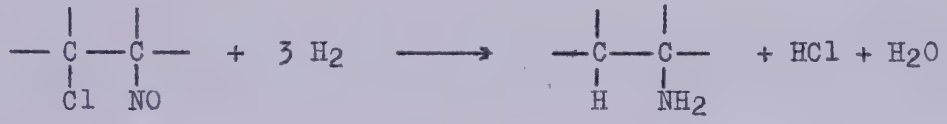
Que Messieurs DUFFIEUX et JACQUEMAIN, Professeurs à la Faculté des Sciences, qui m'ont fait l'honneur d'examiner mes travaux, veuillent bien trouver ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je tiens à remercier la Compagnie Française des Matières Colorantes et tous particulièrement son Directeur Général, Monsieur RITTER, dont l'aide matérielle et la bienveillance m'ont permis de disposer du temps nécessaire à la réalisation de ce travail.

INTRODUCTION

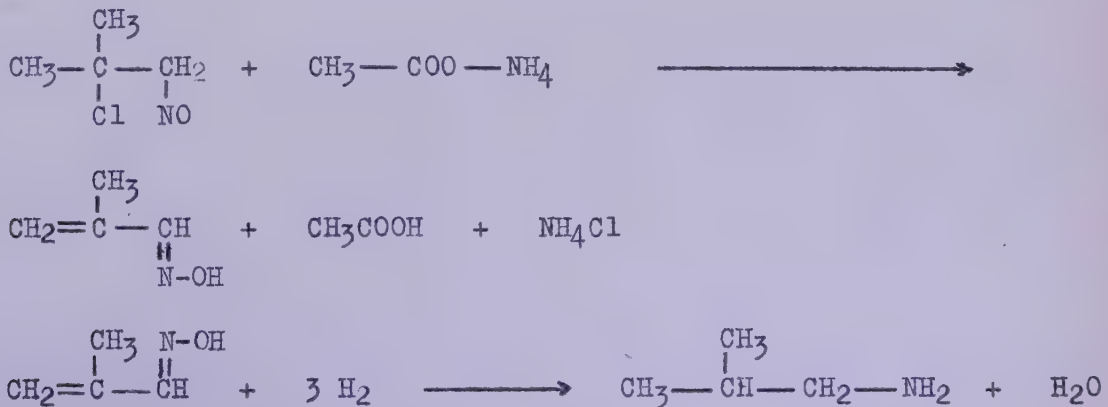
L'hydrogénation catalytique des nitrosochlorures a seulement débuté à partir de 1949 avec les travaux de Mr. Perrot et Holbein (1) sur les nitrosochlorures de la série aromatique, et en 1951 avec ceux de Clémo et Harris (2) sur le nitrosochlorure de l'humulène.

Cette hydrogénation des nitrosochlorures conduit aux chlorhydrates d'amines correspondants suivant le schéma :



Des essais de réduction furent faits auparavant par Tönnies (3) qui signale avoir obtenu des amines à partir des nitrosochlorures de l'amylène et de l'anéthol, sans apporter de précisions, tant sur les conditions de réduction que sur la nature des amines obtenues, et, par Schmidt (35) qui, en traitant le nitrosochlorure du triméthyléthylène par le zinc en milieu acétique chaud, ne fait que le décomposer.

Crowder, Kise et Nesty (4) ont bien obtenu l'amine correspondante au nitrosochlorure de l'isobutylène, mais au moyen d'une déshydrohalogénation intermédiaire par un agent alcalin capable de neutraliser l'acide fort libéré. La méthacrylaldoxime obtenue est ensuite hydrogénée en présence de nickel de Raney :



Il s'est avéré jusqu'ici que le meilleur catalyseur était le nickel de Raney. Des essais tentés, en présence de platine d'Adams, ont donné de mauvais résultats (5).

Opérant d'abord à la pression atmosphérique et à la température ordinaire, Holbein (5) a montré que les nitrosochlorures stilbéniques ne subissaient pas l'hydrogénation. Mr. Perrot et Wodey (6), opérant sous 50 atmosphères vers 50°C, sont parvenus à hydrogéner à l'état d'amines les nitrosochlorures stilbéniques et les nitrosochlorures isomères du type du diphényléthylène. :

$$(C_6H_5)_2C{=}CH_2$$

Bénéficiant de cette expérience, nous avons poursuivi ces travaux en faisant porter nos recherches sur les nitrosochlorures obtenus à partir des hydrocarbures éthyléniques à longue chaîne en série aliphatique et en série aromatique, surtout en vue de la préparation d'amines. Pour nous familiariser avec ce travail, nous avons réduit quelques termes simples dans chaque série.

Au cours de ce travail, nous avons été amenés à préparer des hydrocarbures nouveaux ainsi que leur nitrosochlorure dont nous donnons quelques propriétés.

Notre travail comprendra donc les parties suivantes :

1) Méthodes générales d'analyse. Provenance ou préparations des hydrocarbures de départ.

2) Préparations et étude des nitrosochlorures intermédiaires.

3) Hydrogénation des nitrosochlorures en vue de la préparation d'amines.

CHAPITRE PREMIER

METHODES GENERALES D'ANALYSE

Provenance ou préparations des matières de départ.

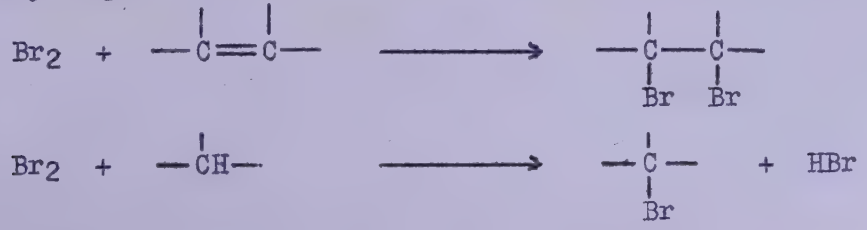
Avant d'aborder ce qui fait l'objet de notre travail proprement dit, nous décrirons dans ce chapître des méthodes de dosage que nous avons utilisées et nous indiquerons la provenance de nos matières premières.

Dosage de l'azote : nous avons employé la méthode semi-micro de Kjeldahl. Dans le cas où l'azote se trouve lié à l'oxygène, la substance a été réduite par l'acide iodhydrique en tube scellé, à 180°C pendant 12 heures, avant de la soumettre à la digestion sulfurique selon Kjeldahl. Nous avons préféré la méthode du tube scellé à celle du tube ouvert pour sa meilleure efficacité.

Dosage du chlore : les substances organiques ont été complètement oxydées par le peroxyde de sodium, selon les indications de Parr (7), modifiées par Wurzchmitt (8). Le chlore est dosé par la méthode potentiométrique par argentométrie.

Dosage du groupement méthoxyle : nous avons suivi la méthode de Zeisel, modifiée par Viebock (9).

Dosage des doubles liaisons : La méthode de Mac Ilhiney (10) semble être la meilleure méthode apparemment parce qu'elle prévoit les moyens de distinguer le brome consommé pour les réactions d'addition de celui des réactions de substitution. Le brome substitué étant calculé à partir de l'acide bromhydrique formé :



$$Br_2 + 2\ I^- \longrightarrow I_2 + 2\ Br^-$$

$$IO_3^- + 5\ I^- + 6\ H^+ \longrightarrow 3\ I_2 + 3\ H_2O$$

Mais l'évidence discrédite l'application générale de cette méthode. Les résultats trouvés sont en général trop bas, des réactions autres que l'addition et la substitution entrent en jeu au cours de l'analyse (11). Elle est valable selon Grosse-Oetringhaus (12) seulement dans le cas où la substitution est absente.

Le solvant joue un rôle important. Le tétrachlorure de carbone apporte un retard et rend la fin de la réaction incertaine. Le méthanol serait convenable (16).

La méthode de Francis (13) que nous avons aussi utilisée, est applicable surtout pour les dosages de doubles liaisons dans les fractions du pétrole. Elle part d'un mélange de bromure-bromate sans solvant. Pour faciliter l'homogénéisation, nous avons utilisé le méthanol comme solvant.

$$BrO_3^- + 5\ Br^- + 6\ H^+ \longrightarrow 3\ Br_2 + 3\ H_2O$$

$$Br_2 + -\overset{|}{\underset{|}{C}}=\overset{|}{\underset{|}{C}}- \longrightarrow -\overset{|}{\underset{|}{C}}(Br)-\overset{|}{\underset{|}{C}}(Br)-$$

$$Br_2 \text{ (restant)} + 2\ I^- \longrightarrow I_2 + 2\ Br^-$$

En utilisant les deux méthodes, nous avons pu comparer les résultats de façon à adopter la méthode convenable pour chaque série d'hydrocarbures éthyléniques. Nous avons opéré de la façon suivante :

Méthode de Mac Ilhiney :

Nous introduisons dans deux flacons, contenant 10 cm^3 de tétrachlorure de carbone, de 0,1 à 0,2 g. de substance, puis dans chacun 20 à 30 cm^3 d'une solution de brome (1,5 g. dans 100 cm^3 de tétrachlorure de carbone), ainsi que dans un troisième qui servira de témoin. Les flacons hermétiquement bouchés sont laissés 18 heures à l'obscurité. Puis, après refroidissement, nous introduisons 20 cm^3 d'eau distillée. Après agitation énergique, nous ajoutons 25 cm^3 d'une solution d'iodure de potassium à 10%. L'iode libéré est titré au thiosulfate. Après addition de 10 cm^3 d'une solution d'iodate de potassium à 20%, nous titrons à nouveau l'iode libéré au thiosulfate, pour mesurer la quantité d'acide bromhydrique formé.

Méthode de Francis :

Nous dissolvons 0,1 g. à 0,2 g. d'hydrocarbure dans 50 cm^3 de méthanol et y ajoutons un volume connu d'une solution de bromate de potassium (0,1 N.) contenant 30 g. de bromure de potassium par litre, puis 20 cm^3 d'acide chlorhydrique à 10% rapidement. Après agitation, nous abandonnons 4 heures à l'obscurité. Puis nous ajoutons 25 cm^3 d'iodure de potassium à 10% et nous titrons l'iode libéré par le thiosulfate. Les essais sont faits en double en présence d'un témoin.

Remarque : La quantité de brome libéré par acidification doit être calculée juste pour être en léger excès.

Nous avons groupé les résultats d'analyse dans le tableau qui suit :

Hydrocarbures éthyléniques	Méthode de Mac Ilhiney				Méthode de Francis		
	subst. en g.	$Na_2S_2O_3$ (0,1 N.) en cm^3 1er titrage	$Na_2S_2O_3$ (0,1 N.) en cm^3 2è titrage	double liaison par mole	subst. en g.	$Na_2S_2O_3$ (0,1 N.) en cm^3	double liaison par mole
éthyl-2-hexène-1					0,4068 0,1925	72,85 35,1	1,00 1,02
nonène	0,1560 0,1400	21,05 18,50	16,0 17,60	0,85 0,83	0,2080	36,12	1,09
décène	0,1268 0,1594	32,25 16,75	12,20 16,30	0,73 0,73	0,0746 0,1870	11,7 29,7	1,11 1,09
dodécène	0,1694 0,1793	15,90 16,70	0,85 0,73	0,79 0,78	0,1159 0,1114	10,0 9,8	0,72 0,74
cétène	0,2007 0,1838	17,35 15,35	0,73 0,85	0,97 0,94	0,1305 0,1084	8,4 8,1	0,72 0,74
phényl-1-heptène-1	0,2270 0,2089	23,30 21,20	0,64 0,88	0,89 0,88	0,1624 0,1667	16,15 16,30	0,86 0,85
phényl-1-décène-1	0,1327 0,0980	12,1 8,75	0 0	0,98 0,96	0,2011 0,2018	17,9 18	0,96 0,96
p.tolyl-1-heptène-1	0,2379 0,1774	18,80 14,15	0,62 0,72	0,69 0,68			
α-naphtyl-1-heptène-1	0,1756 0,2502	15,55 22,10	0,10 0,31	0,95 0,94			
β-méthyléthyl styrolène	0,1414 0,1368	16,85 16,75	3,42 2,70	0,86 0,89			
							doubles liaisons par kilo
C_8 - C_9					0,1251 0,1352	16,4 17,55	6,55 6,50
C_{10} - C_{11}					0,1454 0,1853	15,95 20,15	5,48 5,44
C_{12} - C_{13}					0,1190 0,1352	10,45 12,05	4,39 4,45
C_{14} - C_{15}					0,1867 0,1342	12,65 9,2	3,38 3,42

Chlorure de nitrosyle

I - Préparation :

Nous avons utilisé la méthode de Girard et Pabst (14) en faisant réagir du chlorure de sodium sur le sulfate de nitrosyle. Le chlorure de nitrosyle, ainsi préparé, est purifié par passage sur une colonne de chlorure de potassium humide (2,5% d'eau), afin d'éliminer toutes traces de peroxyde d'azote (15)

$$KCl + N_2O_4 \longrightarrow KNO_3 + NOCl$$

puis il est séché sur du chlorure de calcium.

2 - Analyse :

Nous avons utilisé la technique suivante :

0,4 à 0,9 g. de chlorure de nitrosyle sont prélevés dans une ampoule dont la tige a une longueur donnée. Un flacon muni d'un bouchon rodé, contenant 50 cm^3 de potasse (10 N.) est refroidi à la glacière pendant une heure et demie. L'ampoule est alors introduite dans le flacon la tige dirigée vers le bas. La longueur de la tige est calculée de telle façon, qu'en fermant le flacon, elle se brise. Nous fermons le flacon, le chlorure de nitrosyle se répand, nous agitons énergiquement. Le chlorure est ensuite dosé par potentiométrie. Le groupement - NO se retrouve totalement sous forme de nitrite et de nitrate (17) (18) dosés par la méthode de Dewarda.

Résultats : 0,771 g. de chlorure de nitrosyle sont hydrolysés par la potasse, puis étendus à 250 cm^3 d'eau.

Dosage du chlore :(potentiométrie)

prise : 10 cm^3 (sur 250 cm^3), $AgNO_3$(0,04 N.) = 11,75 cm^3 soit 54,1 % Cl

Dosage de l'azote : (Dewarda)

prise : 25 cm^3 de 250 cm^3, H_2SO_4(0,1 N.) = 11,75 cm^3 soit 21,35 % N

Calculé pour NOCl = (54,18 % Cl
(21,40 % N

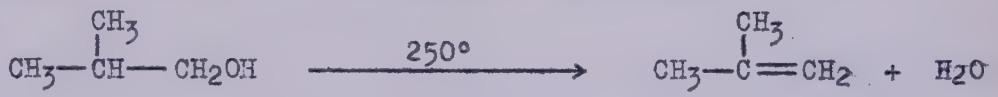
Hydrocarbures éthyléniques de départ

1) Isobutylène et triméthyléthylène

ISOBUTYLENE :

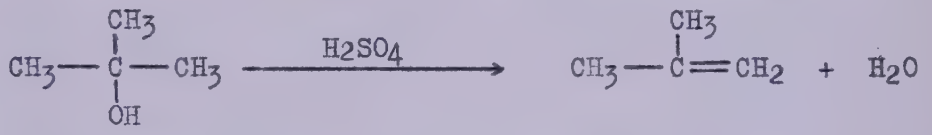
Nous l'avons préparé :

1) à partir de l'alcool isobutylique selon Komarewsky (19)



Le procédé consiste à faire passer les vapeurs d'alcool sur un catalyseur (alumine - acide phosphorique) porté à 250° C. Nous condensons d'abord l'eau dans un mélange à 0° C, puis l'isobutylène dans un mélange glace-sel; avec un catalyseur frais, le rendement est de 51%.

2) à partir de l'alcool isobutylique tertiaire selon Sendérens (20)

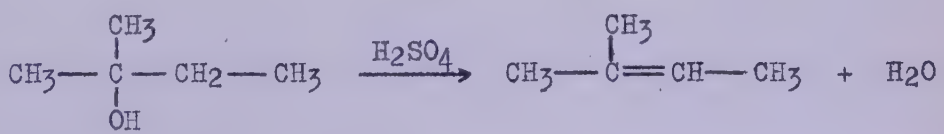


30 g. de carbinol, chauffés avec 1 cm^3 d'acide sulfurique concentré, pendant trois heures, donnent 15 g. de carbure non saturé, soit un rendement de 66%.

L'isobutylène est ensuite séché sur du chlorure de calcium.

TRIMETHYLETHYLENE :

Nous avons suivi la méthode de Sendérens (21) (22) qui consiste à deshydrater l'alcool amylique tertiaire par de l'acide sulfurique concentré (4% en volume)

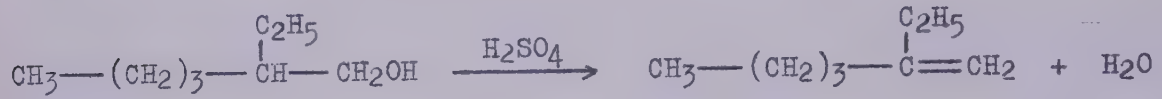


Le produit obtenu, lavé à l'eau et à la potasse (2 N), séché sur du chlorure de potassium, passe de 36,5 à 37,5°C

(littérature E_{760} = 38,5°C) Rendement : 87%.

2) Hydrocarbures éthyléniques aliphatiques a 8 atomes de carbone et plus.

ETHYL-2 HEXENE-1



Nous l'avons préparé suivant les indications de Sendérens (23) (20) à partir de l'éthyl-2 hexanol-1 (d = 0,835; E_{15} = 86°C). L'alcool est deshydraté en présence d'acide sulfurique concentré (3,5 % en volume) et distillé au fur et à mesure de sa formation. Il est ensuite lavé à l'eau et à la potasse (2 N.), séché et distillé.

Rendement : de 58 à 75%

NONENE

C'est un mélange d'hydrocarbures non saturés en C9, mis à notre disposition par la Compagnie Française des Matières Colorantes.

DECENE

Nous avons déshydraté un décanol commercial (E_{12mm} = 129°C) selon le procédé utilisé pour l'éthylhexanol.

Rendement : 65%

DODECENE

Nous avons utilisé la méthode identique à celle employée pour l'éthylhexène et le décène. La deshydratation des alcools en C_{12} (technique pur) est difficile et l'oléfine recueillie contient de l'alcool qui se solidifie par refroidissement. Après séparation, l'hydrocarbure est lavé à l'eau et à la potasse (2 N.), puis séché sur du chlorure de calcium. Il est ensuite chauffé avec du sodium à reflux pendant une heure et demie.

CETENE ou HEXADECENE

L'alcool cétylique pur du commerce est deshydraté par de l'oxychlorure de phosphore (24). Le mélange obtenu est chauffé 8 heures avec du sodium pour éliminer l'alcool restant, puis redistillé.

Toutes les constantes physiques de ces hydrocarbures ont été classées dans le tableau suivant :

Hydrocarbures	Point d'ébullition trouvé	Point d'ébullition donné dans la littérature	n_D	d_4	RM observée	RM calculée
2-éthylhexène	E=121-122°C	118,6-9,6°C (76)	$n_D^{15,5}$=1,4194	$d_4^{15,5}$=0,7338	38,8	38,68
nonène	E=136-141°C	146°C pour le 1-nonène (78)	n_D^{21} = 1,423	d_4^{21} = 0,745	43,1	43,29
décène	E=172,5-175°C	172°C pour le 1-décène (77)	n_D^{17} = 1,430	d_4^{17} = 0,754	48,0	47,91
dodécène	E_{16mm}=93-97°C	96,8°C sous 15 mm pour le 1-dodécène (77)	n_D^{18} = 1,4284	d_4^{18} = 0,759	57,0	57,15
cétène	$E_{16\ mm}$= 153-159°C	153°C sous 15 mm pour le 1-cétène (24)	n_D^{21} = 1,4393	d_4^{21} = 0,7807	75,5	75,62

3) Fractions de pétrole provenant des Etablissements Kuhlmann

Ce sont des mélanges d'hydrocarbures saturés et d'hydrocarbures non-saturés dont nous donnons les constantes physiques trouvées.

mélange d'hydrocarbures	n_D	d_4
$C_8 - C_9$	n_D^{15} = 1,4218	d_4^{15} = 0,767
$C_{10} - C_{11}$	n_D^{15} = 1,4299	d_4^{15} = 0,773
$C_{12} - C_{13}$	n_D^{15} = 1,4361	d_4^{15} = 0,786
$C_{14} - C_{15}$	n_D^{15} = 1,4418	d_4^{15} = 0,795

4) β-alkylstyrolenes

I - Type $Ar-CH=CH-R$

Nous avons condensé, selon Grignard, le bromure d'arylmagnésium avec un aldéhyde. La condensation se fait suivant le schéma :

$$Ar-MgBr + \begin{matrix} O \\ \| \\ H \end{matrix}\!\!>\!C-(CH_2)_n-CH_3 \longrightarrow Ar-\underset{\underset{OMgBr}{|}}{CH}-(CH_2)_n-CH_3$$

$$\xrightarrow[H_2SO_4]{H_2O} Ar-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-(CH_2)_n-CH_3$$

Des essais faits, à partir du bromure de benzylmagnésium et d'un aldéhyde, ne conduisent pas totalement à l'alcool cherché, mais à des mélanges d'alcools. Il y a empêchement stérique (25).

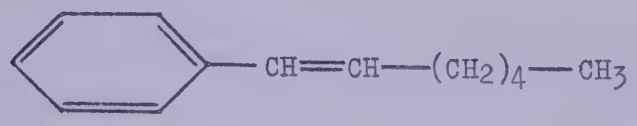
La deshydratation se fait très facilement, selon le procédé de Bruylants (26), en présence de quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. Cette méthode, appliquée à des alcools nouveaux de ce type et à chaines longues s'est avérée très satisfaisante.

$$Ar-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_2-(CH_2)_{n-1}-CH_3 \xrightarrow{H_2SO_4} Ar-CH=CH-(CH_2)_{n-1}-CH_3 + H_2O$$

Les produits obtenus, d'après cet auteur, seraient composés surtout d'isomère trans et un peu d'isomère cis (3 à 5%), mais seraient exempts d'isomère allylique.

Leur RM présente une exhaltation, due à la présence de la conjugaison du noyau benzènique et de la liaison éthylénique.

1) PHENYL-1 HEPTENE-1



L'alcool est préparé suivant la méthode de Colacicchi (27) reprise par Eisenlohr (28) avec un rendement de 56 %.

(E = 153-156°C, n_D^{20} = 1,5036)

La littérature donne : E_{18} = 153-155°C, n_D^{20} = 1,501

Rendement : 59 %

L'hydrocarbure éthylénique est obtenu suivant la méthode de Bruylants. Elle consiste à distiller l'alcool sous vide, en présence de quelques gouttes d'acide sulfurique concentré.

Rendement (à partir de l'alcool) = 76 %

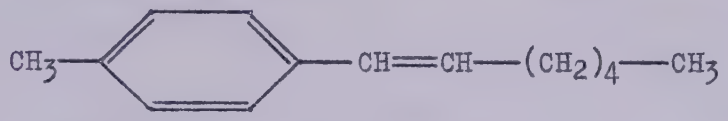
Constantes : E_{15} = 123-125°C , d_4^{21} = 0,886 , n_D^{15} = 1,5245

RM trouvée = 60,15 ; RM calculée = 58,16

Bruylants donne :

E_{10} = 123,5-124°C , d_4^{15} = 0,88798 , n_D^{15} = 1,52543 , RM = 60,14

2) p-TOLYL-1 HEPTENE-1



L'alcool a été préparé à partir du magnésien du bromotoluène et de l'heptanal

Rendement : 27 % (à partir de l'alcool)

Constantes :

Le tolylheptanol est un liquide incolore. Au bout de quelques jours des cristaux apparaissent au sein du liquide.

E_{17} = 167-169°C , d_4^{21} = 0,934 , n_D^{21} = 1,5041

RM observée = 65,30 , RM calculée = 64,78

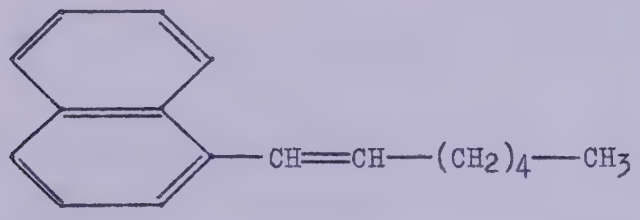
L'alcool est deshydraté, selon la méthode de Bruylants avec un rendement de 68 %.

Constantes :

E_{17} = 145-146°C , d_4^{21} = 0,888 , n_D^{21} = 1,5213

RM observée = 64,5 , RM calculée = 62,78

3) α-NAPHTYL-1 HEPTENE-1



Le naphtylheptanol est obtenu à partir du bromure de naphtylmagnésium et de l'heptanal

Rendement : 49 % (à partir de l'alcool)

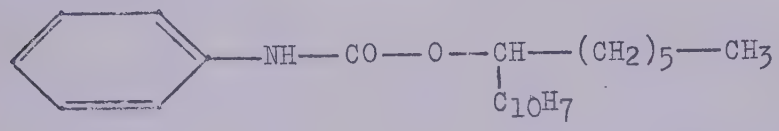
Constantes :

C'est un liquide visqueux et légèrement jaune.

E_3 = 160-161°C , d_4^{21} = 0,998 , n_D^{21} = 1,5731

RM observée = 79,92 , RM calculée = 75,50

Phényluréthane :



F = 88-90°C , après une cristallisation dans la ligroïne.

Analyse :

Dosage de l'azote : (Kjeldahl)

Subst.: 0,0839 g , H_2SO_4 (0,1 N) = 2,39 cm^3 soit 3,99 % N

Calculé pour $C_{24}H_{27}O_2N$ = 3,88 % N

L'α-naphtylheptanol est desnycaraté, selon la méthode de Bruylants, avec un rendement de 81 %.

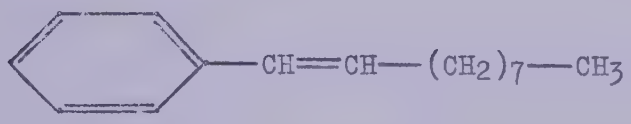
Constantes :

E_4 = 161-163°C , d_4^{21} = 0,966 , n_D^{21} = 1,5846

RM observée = 77,98 , RM calculée = 73,50

Ces deux derniers hydrocarbures et leur alcool de départ ne semblent pas être signalés dans la littérature à notre connaissance.

4) PHENYL-1 DECENE-1



Cet hydrocarbure est préparé d'après le procédé utilisé pour l'obtention du phényl-1 heptène-1. L'alcool est obtenu à partir du bromure de phénylmagnésium et du décanal (E = 212,5-218°C).

Rendement : 63% (à partir de l'aldéhyde).

Constantes :

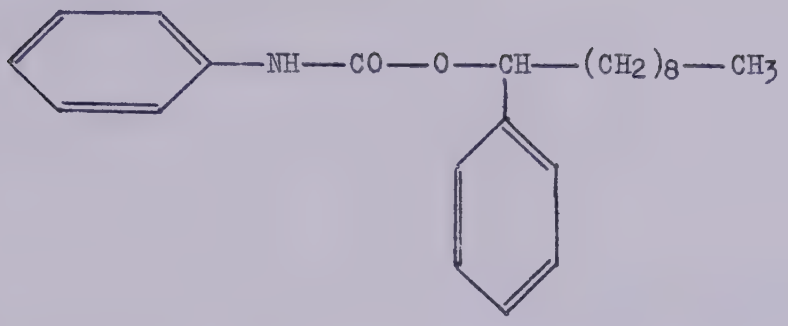
E_{19} = 199-200°C , d_4^{20} = 0,918 , n_D^{20} = 1,4947

RM observée = 74,4 RM calculée = 74,0

La littérature donne :

E_{20} = 192°C (79) , F = 34°C (80)

Phényluréthane :



F = 49-52°C, après deux cristallisations dans la ligroïne.

Analyse :

Dosage de l'azote : (Kjeldahl)

Subst.: 0,0372 g ; H_2SO_4 (0,1 N) = 1,05 cm^3 soit 3,99 % N

Calculé pour $C_{23}H_{31}O_2N$ = 3,96 % N

La deshydratation du phényldécanol, en présence d'acide sulfurique, fournit le phényl-1 décène-1

Constantes :

E_{13} = 167,5-168,5°C , n_D^{15} = 1,5152 , d_4^{15} = 0,8815

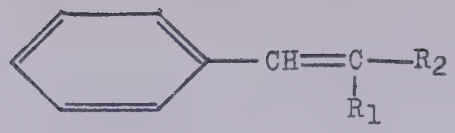
RM observée = 73,8 , RM calculée = 72,02

Données de la littérature :

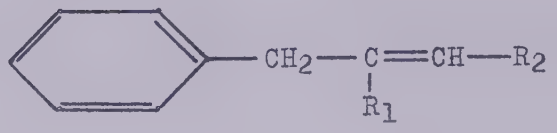
E_{14} = 162-163°C (79) , E_{26} = 183-184°C

d_4^{20} = 0,8726 , n_D^{20} = 1,4878 , RM observée = 71,29 (80)

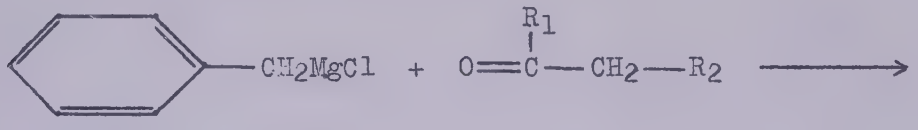
II - Type :

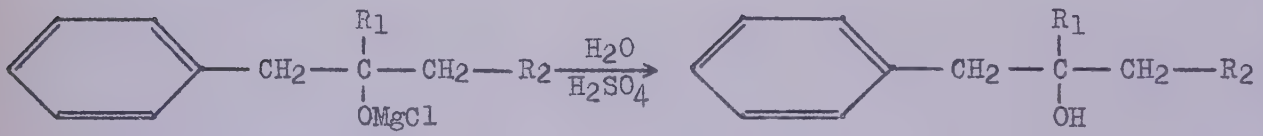


et

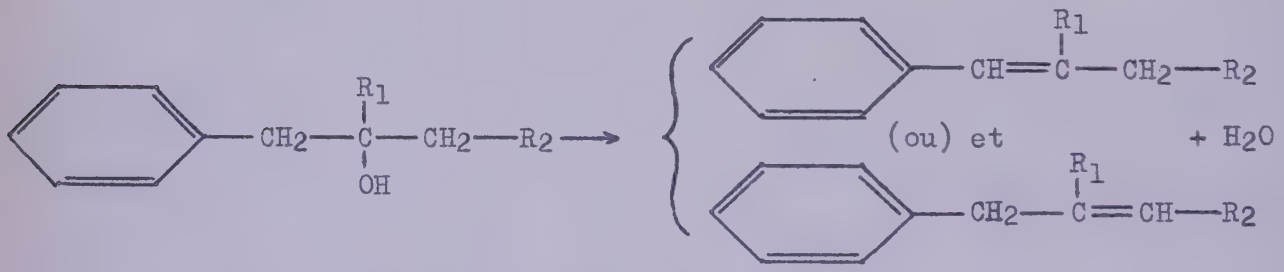


Nous avons condensé, selon Grignard, le chlorure de benzylmagnésium avec une cétone suivant le schéma :

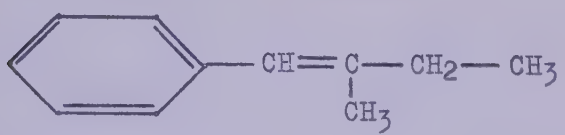




La deshydratation de l'alcool s'effectue suivant : (75)



1) METHYL-2 PHENYL-1 BUTENE-1



Le méthyl-2 phényl-1 butanol-2 est préparé par action de la méthyléthylcétone sur le chlorure de benzylmagnésium. Selon Tiffeneau (29), l'alcool se deshydrate par chauffage au bain-marie en présence d'anhydride acétique et de quelques gouttes d'acide sulfurique concentré en donnant seulement un hydrocarbure éthylénique.

Rendement : 68 % (calculé à partir de la cétone)

Constantes :

E_{17} = 77-81°C , d_4^{21} = 0,901 , n_D^{21} = 1,5207

RM observée = 49,4 , RM calculée = 48,23

Tiffeneau donne : E_{23} = 98-100°C , d_4 = 0,924

2) 2-4 DIMETHYL-1 PHENYLPENTENES

La condensation du chlorure de benzylmagnésium avec la méthyl-isobutylcétone conduit au diméthyl-2-4 phényl-1 pentanol-2. Cet alcool est deshydraté, selon le procédé de Reich, Van Wijck et Waelle(30), par trois fois son poids d'acide sulfurique à 60 %.

Constantes :

E_{32} = 122-4°C , n_D^{20} = 1,5073 , d_4^{20} = 0,8798

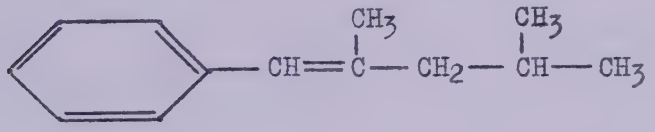
RM observée = 58,8 RM calculée = 58,17

Rendement : 53 % (calculé à partir de la cétone)

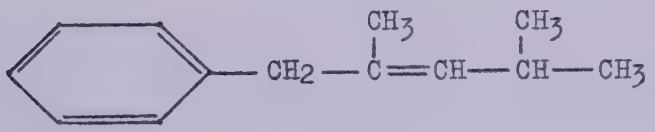
Tout récemment Lamberti et Wise (75), par deshydratation du diméthyl-2-4 phényl-1 pentanol-2 sur l'alumine à 220-250°C, ont recueilli un mélange de deux isomères.

Rendement : 42 %

Ces isomères ont été séparés par distillation fractionnée et identifiés par ozonolyse.



{ diméthyl-2-4 phényl-1 pentène-1
E = 235,8°C ; n_D^{20} = 1,5201



{ diméthyl-2-4 phényl-1 pentène-2
E = 222°C ; n_D^{20} = 1,4997

L'hydrocarbure que nous avons préparé, semblerait donc être un mélange de ces deux isomères.

==========

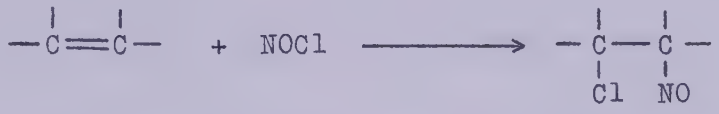
CHAPITRE DEUXIEME

Préparation et Etude des nitrosochlorures intermédiaires

PARTIE THEORIQUE

Depuis les premiers travaux de Bunge en 1871 (31) sur l'action de l'eau régale sur l'amylène, les réactions que donne le chlorure de nitrosyle avec les composés éthyléniques, ont été parmi celles les mieux étudiées. Ces réactions sont très variées, elles peuvent être des chlorurations, des nitrosations, des oxydations et même des nitrations.

Dans les conditions où nous avons opéré, c'est-à-dire en-dessous de 0°C, il se forme en partie le produit d'addition désigné sous le nom de nitrosochlorure.



Pour faire réagir NOCl sur les oléfines, nous avons utilisé la méthode proposée par Tilden (32) et généralisée par Mr. Perrot (33). Cette méthode consiste à introduire une quantité bien déterminée de chlorure de nitrosyle, préparé à l'avance et conservé en ampoules scellées, dans le milieu réactionnel.

Nous examinerons d'abord les nitrosochlorures; puis brièvement les produits secondaires formés au cours de la réaction, car ils n'ont pas fait l'objet d'une étude expérimentale.

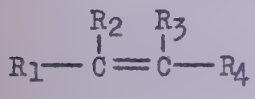
==========

Produits d'addition

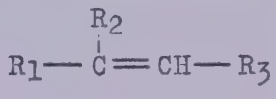
La constitution des nitrosochlorures a fait l'objet de nombreuses controverses. D'abord, considérés par Tilden (34) comme des composés "isonitrosés" ou "oxime", il a été prouvé ultérieurement que les nitrosochlorures sont des composés "nitrosés bimoléculaires" capables de se dédoubler et de s'isomériser en oximes chlorées (35)(40). La transposition se fait seulement dans le cas où le groupement -NO est fixé sur un atome de carbone possédant un atome d'hydrogène.

I. HYDROCARBURES ETHYLENIQUES DE LA SERIE ALIPHATIQUE.

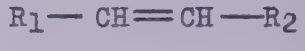
Ils peuvent se classer, d'après leur facilité à donner des produits d'addition solides avec le chlorure de nitrosyle, en trois groupes :



I



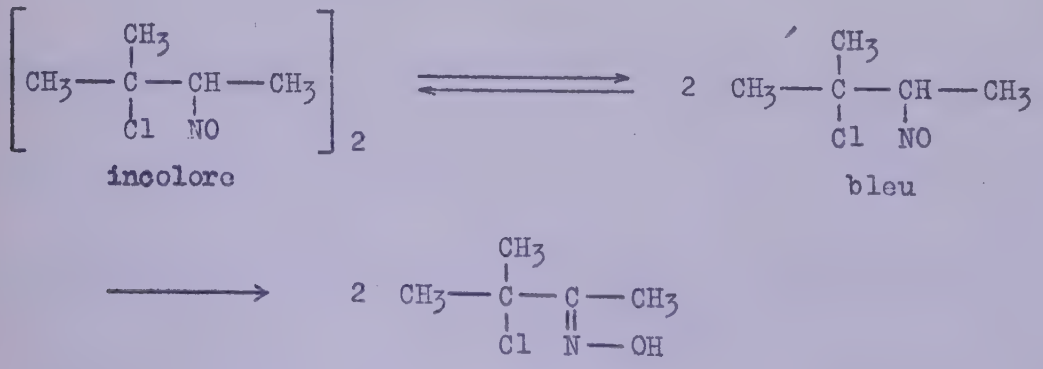
II



III

Les hydrocarbures des groupes I et II donnent plus facilement que ceux du groupe III des produits d'addition solides (42). Dans le cas des hydrocarbures se rattachant au groupe I, un empêchement stérique prévient la formation de composés bimoléculaires et une transposition en oxime est impossible. Ainsi, le nitrosochlorure de tétraméthyléthylène (41) est un solide bleu pâle monomoléculaire obtenu en quantité théorique.

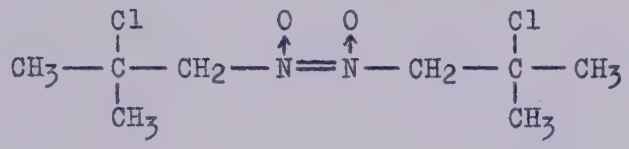
Dans le groupe II, Schmidt (35), comme Wallach l'avait montré avec le pinène (38), admet l'existence de trois formes possibles pour le nitrosochlorure du triméthyléthylène.



incolore

bleu

Dans le cas du nitrosochlorure de l'isobutylène, tous les auteurs sont d'accord pour admettre que le produit cristallisé incolore recueilli est dimérisé. Prill (39) par l'étude de son spectre en lumière ultraviolette, décèle la présence du groupement -NO et regarde ce composé comme binitrosé. Crowder lui donne la configuration suivante (4) :

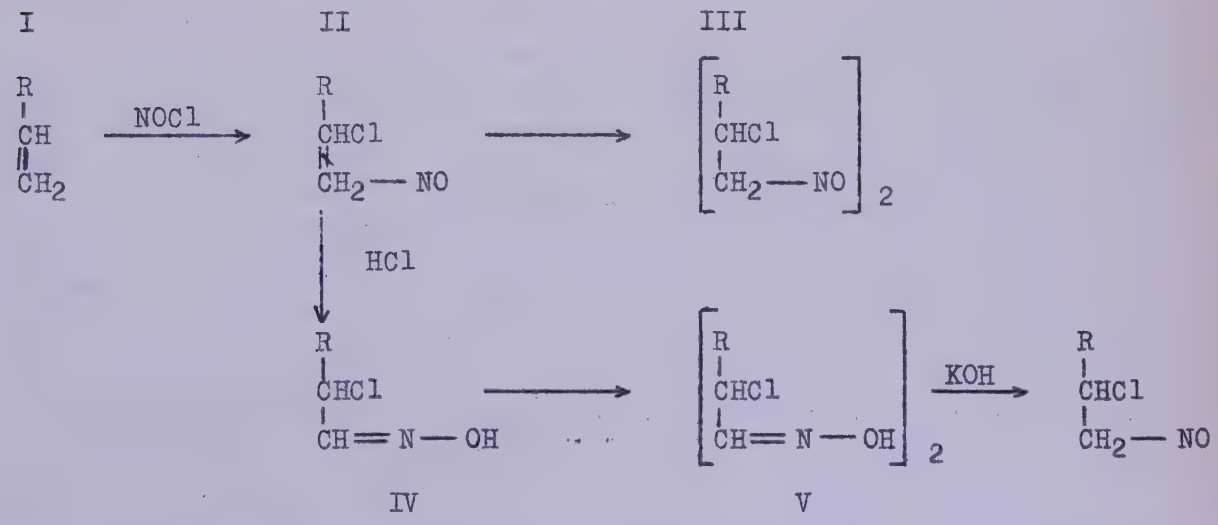


Nous avons préparé ces deux nitrosochlorures en vue de leur hydrogénation. Ils se font facilement avec des rendements de l'ordre de 50 à 60 %.

Avec l'isobutylène, en opérant à une température voisine de -60°C, nous avons pu introduire le chlorure de nitrosyle plus rapidement et abréger le temps de la réaction de 7 à 4 heures. Ils donnent tous les deux par hydrolyse du chlorhydrate d'hydroxylamine reconnaissable par la réaction de Bamberger (82).

Les premiers travaux sur l'action du chlorure de nitrosyle sur les hydrocarbures éthyléniques du groupe III n'ont pas donné des produits cristallisés, mais des huiles vertes ou bleues. En partant d'oléfines d'une très grande pureté, Spengler et Möldner (40) ont montré que les nitrosochlorures de ces oléfines existent sous leur forme dimérisée solide, incolore et stable. Le monomère, traité par l'acide chlorhydrique gazeux, se transpose en l'oxime isomère qui se dimérise. L'oxime dimérisée, traitée par la potasse, se décompose en donnant intermédiairement le nitrosochlorure vrai monomère; mais ce dernier n'a pas été isolé.

Ils proposent le schéma suivant :



Ces auteurs admettent en se basant sur les produits d'oxydation du nitrosochlorure du propène que le groupement -NO se fixe en bout de chaine.

Les produits d'addition solides du chlorure de nitrosyle avec l'éthylène et le propylène n'ont pu être obtenus qu'en présence de catalyseur (43) ou en phase vapeur (40).

Nous avons préparé les nitrosochlorures des hydrocarbures aliphatiques à plus de 8 atomes de carbone :

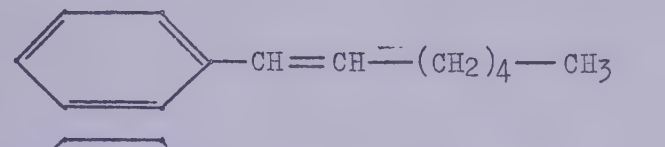
2-éthyl-hexène, nonène, décène, dodécène et hexadécène, ainsi que des mélanges d'hydrocarbures saturés et non-saturés en C_8-C_9, C_{10}-C_{11}, C_{12}-C_{13} et C_{14}-C_{15},

ceci en vue de leur hydrogénation ultérieure. Excepté avec le dodécène, l'hexadécène et le mélange d'hydrocarbures en C_{14}-C_{15}, nous n'avons pas obtenu de produit d'addition solide. Le chlorure de nitrosyle est introduit en léger excès, en général, dans l'hydrocarbure avec ou sans solvant à une température comprise entre -20 et 0°C. A l'exception des mélanges d'hydrocarbures, la réaction se fait déjà en-dessous de -30°C. Dans tous les essais, nous avons obtenu une huile verte qui, après un ou deux jours à la glacière, a viré au bleu, sauf pour les mélanges d'hydrocarbures. Avec le dodécène, l'hexadécène et les hydrocarbures en C_{14}-C_{15}, un faible précipité incolore apparaît.

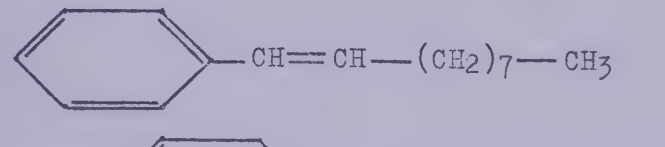
II. HYDROCARBURES AROMATIQUES A CHAINE LATERALE ETHYLENIQUE.

Dans cette série, les nitrosochlorures du styrolène et de quelques-uns de ses homologues ont été déjà décrits par Klages (46), Tilden (45)(34) et surtout par Mr. Perrot et ses élèves (33,5,48). Nous avons préparé et étudié les nitrosochlorures nouveaux des hydrocarbures suivants :

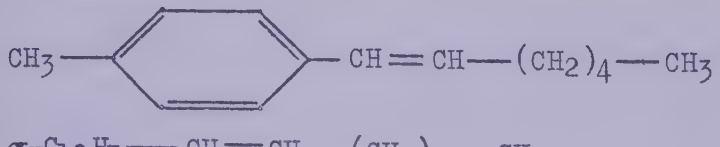
I



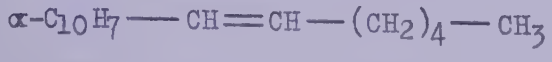
phényl-1 heptène-1



phényl-1 décène-1

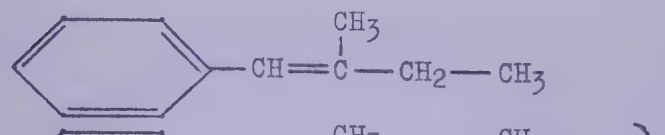


p.tolyl-1 heptène-1

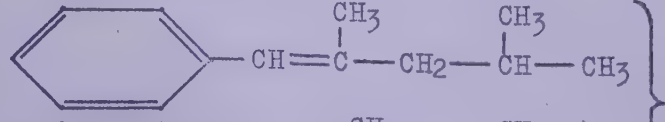


α- naphtyl-1 heptène-1

II



2-méthyl 1-phényl 1-butène



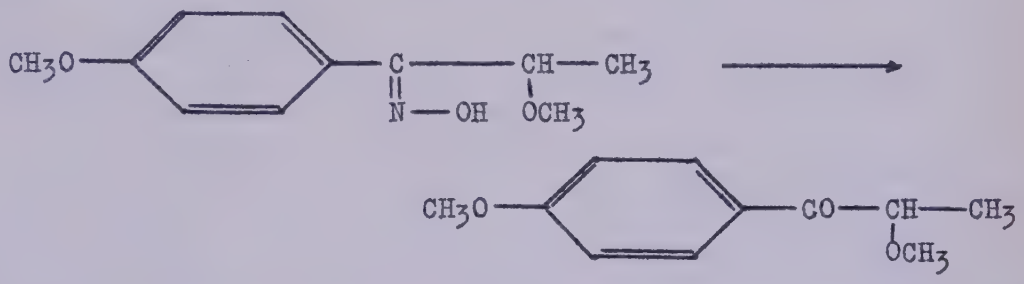
mélange des 2 isomères

2-4-diméthyl 1-phényl 1-pentène

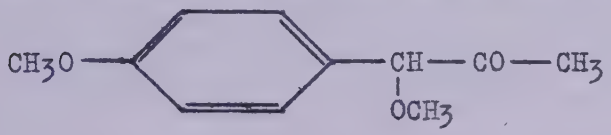
2-4-diméthyl 1-phényl 2-pentène

Dans la fixation du chlorure de nitrosyle sur la double liaison, il est admis que le chlore se fixe sur l'atome de carbone le moins hydrogéné (49)(50).

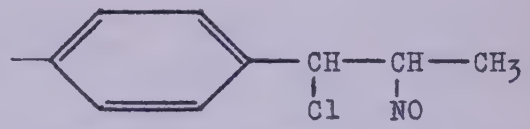
Par analogie avec les pseudonitrosites, Wallach donne aux nitrosochlorures des hydrocarbures du type $Ar—CH{=}CH—CH_3$ la structure $Ar—\underset{NO}{CH}—\underset{Cl}{CH}—CH_3$ (51). En faisant réagir le méthylate de sodium sur le nitrosochlorure de l'anéthol, il obtient une oxime qui, hydrolysée, donne une cétone suivant :



Or, l'oxydation de cette cétone fournit principalement de l'anisaldéhyde et non de l'acide anisique, ce qui est en désaccord avec la formule précédente. Straus et Ekhard (52) considèrent la formule



comme probable et par suite pour le nitrosochlorure la structure :



Cette façon de voir, adoptée par Mr. Perrot (53), s'est trouvée confirmée par la suite. En effet, par hydrogénation des nitrosochlorures des hydrocarbures du type : $Ar—CH{=}CH_2$, Holbein (1) a obtenu les amines de structure : $Ar—CH_2—CH_2—NH_2$.

Donc avec les hydrocarbures du type : $Ar—CH{=}CH—R$, le groupement -NO se fixe sur l'atome de carbone le plus éloigné du radical cyclique. Pour les hydrocarbures du type : $Ar—CH{=}\overset{R_1}{\underset{|}{C}}—R_2$, il se fixe sur l'atome de carbone hydrogéné.

(1) - Nitrosochlorures des hydrocarbures du type : Ar—CH=CH—R

Le chlorure de nitrosyle réagit facilement sur les hydrocarbures que nous avons utilisés entre -20 et 0°C, mais difficilement à plus basse température. La présence d'un solvant facilite la réaction en-dessous de 0°C et rend le mélange plus homogène. Le produit formé est une boue verte, sauf dans le cas du naphtyl-1 heptène-1 où un précipité apparait dans un liquide jaune-orangé. En vue d'obtenir le nitrosochlorure à l'état cristallisé, nous avons procédé de la manière suivante :

Cette boue verte est dissoute dans l'alcool éthylique par court chauffage. Au contact de l'alcool, la couleur bleue apparaît. La solution alcoolique, mise à la glacière laisse déposer au bout d'un temps plus ou moins long suivant les nitrosochlorures, un beau précipité incolore et stable. L'alcool n'agit pas sur le nitrosochlorure dans ces conditions.

La cryoscopie de leur solution dans le benzène donne pour les masses moléculaires des valeurs voisines de 1,8 fois plus grandes que celles qui correspondraient à des molécules simples (voir tableau ci-après). Ces résultats semblent donc être en accord avec ceux qu'a trouvés Mr. Perrot (53) pour les nitrosochlorures des premiers termes de la série des hydrocarbures styroléniques.

Les nitrosochlorures, recueillis à l'état solide, donnent la réaction colorée de Liebermann (81) caractéristique des groupements -NO, mais aucun par hydrolyse ne conduit au chlorhydrate d'hydroxylamine. Seule la partie verte s'hydrolyse en chlorhydrate d'hydroxylamine. Il semblerait donc que les composés cristallisés soient des composés nitrosés vrais sous leur forme dimérisée.

$$\left[\begin{array}{l} Ar—CH(Cl)—CH(NO)—R \end{array}\right]_2$$

Mais, les moyens d'identification mis en oeuvre ne sont pas suffisants pour l'affirmer.

(2) - Nitrosochlorures des hydrocarbures du type II.

La technique de préparation du nitrosochlorure sous sa forme cristallisée est différente, selon l'hydrocarbure.

1 - β-méthyléthylstyrolène.

Le chlorure de nitrosyle est introduit dans le mélange carbure-ligroïne. Un précipité se forme assez rapidement. Si nous filtrons, il se décompose immédiatement; mais en ajoutant au mélange son volume d'alcool éthylique et en refroidissant à -35°C avant de filtrer, le solide récupéré reste stable pendant quelques semaines.

2 - Isomères du méthylisobutylstyrolène.

Le nitrosochlorure précipite facilement, sous une forme très stable, en milieu chloroformique

La cryoscopie de la solution du nitrosochlorure du méthyl-2 phényl-1 butène-1 nous a donné des poids moléculaires voisins de ceux qui correspondraient soit à sa molécule simple - il en est de même pour la masse moléculaire trouvée du nitrosochlorure du mélange d'isomères du diméthyl-2-4 phényl-1 pentène-1 -, soit à une valeur de 1,9 fois plus grande.

Ces deux nitrosochlorures donnent la réaction colorée de Liebermann et s'hydrolysent en partie en chlorhydrate d'hydroxylamine. Le nombre restreint de nitrosochlorures étudiés de ce type ne nous permet pas de tirer des conclusions certaines. Il semblerait, d'après cela, que le nitrosochlorure obtenu soit un mélange du composé binitrosé vrai et de l'oxime chlorée isomère. Cette hypothèse pourrait expliquer les écarts trouvés entre les points de fusion des différents produits isolés et leur stabilité variable. Il serait plus facile d'expliquer ces écarts de température de fusion en admettant aussi dans le méthyléthylstyrolène la présence de son isomère : le méthyl-2 phényl-1 butène-2.

Nous aurions donc ainsi un mélange de deux nitrosochlorures dans les substances obtenues.

Hydrocarbures éthyléniques.	P.F. des nitroso-chlorures	stabilité	Réaction de Bamberger	Réaction de Liebermann	degré d'association moléculaire	P.F. des nitrolpipéridines
Isobutylène	103-104°C	se décompose	+	-	1,82	137-8°C(86)
triméthyl-éthylène	70-1°C	se décompose	+	-	1,95	
Phényl-1 heptène-1	104,5-105,5°C	stable	-	+	1,86	82,5-83,5°C
phényl-1 décène-1	84-85°C	stable	-	+	1,77	
p.tolyl-1 heptène-1	116-117°C	stable	-	+	1,87	
α-naphtyl-1 heptène-1	132-133°C	stable	-	+	1,67	
méthyl-2 phényl-1 butène-1	102 à 105°C	instable	+	+	de 0,9 à 1,9	109-110,5°C
isomères du diméthyl-2-4 phényl-1 pentène-1	123-4°C	stable	+	+	1,15	

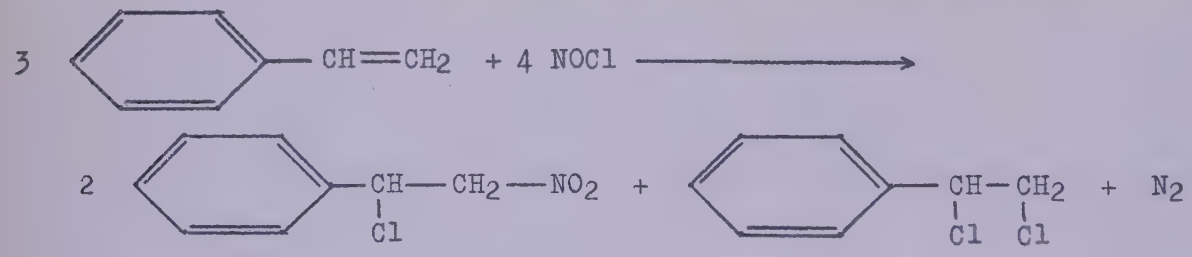
Réactions autres que celles d'addition.

Dans de nombreux cas où le nitrosochlorure solide n'a pu être isolé, nous avons été amenés à hydrogéner le mélange obtenu après réaction du chlorure de nitrosyle sur l'oléfine. Il est donc intéressant de connaître les produits secondaires formés qui sont ou ne sont pas hydrogénés.

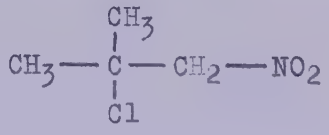
Même en opérant à basse température, les réactions d'addition sont loin d'être quantitatives. Le chlorure de nitrosyle se comporte comme un oxydant. Il y a mise en liberté d'azote élémentaire et formation simultanée de produits de chloruration.

Les auteurs se sont attachés à déterminer les produits secondaires formés en précisant le mécanisme de leur formation.

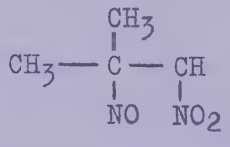
Mr. Perrot (53) isole dans les fractions de distillation du produit de réaction du chlorure de nitrosyle avec le styrolène, du dichlorure de styrolène et de l'ω -nitrostyrolène. Ce dernier se formerait pendant la distillation aux dépends d'α-chloro ω -nitrophényléthane par perte d'acide chlorhydrique. Le bilan de la réaction est conforme au schéma :



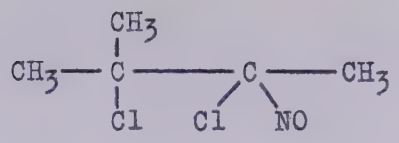
Yakoubovitch et Lemke (36) isolent à côté du nitrosochlorure de l'isobutylène (50 %) un liquide constitué par du chloro-2 nitro-1 méthyl-2 propane :



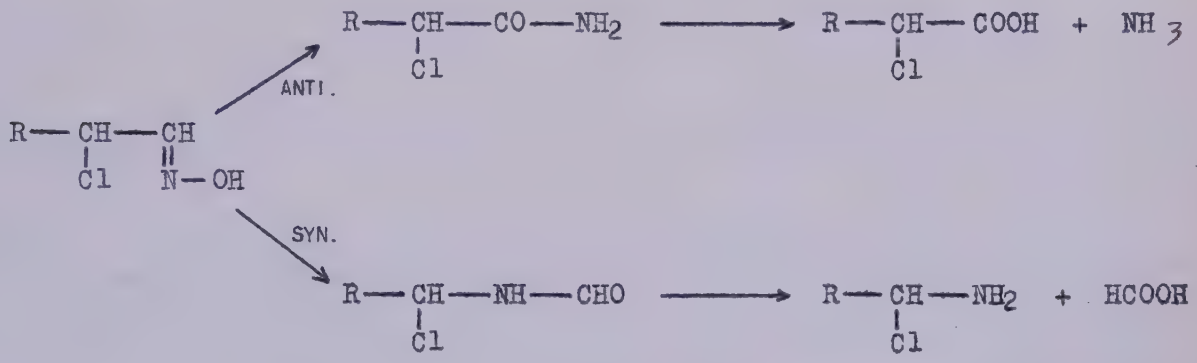
et du nitroso-2 nitro-1 méthyl-2 propane :



A côté des dérivés chlorés déjà cités, il se produirait un composé "nitrosodichloré" formé par substitution de l'hydrogène restant sur le carbone nitrosé substitué, par du chlore (59). Ainsi Danilof et Oglobine (60) récupèrent dans la solution bleue du nitrosochlorure du triméthyléthylène, à côté du chlorhydrate d'hydroxylamine, le 2-méthyl 2-3-dichloro 3-nitrosobutane :



La formation de chlorure d'ammonium, mise en évidence par Lynn (54) et par Mr. Perrot, paraît plus complexe. Elle pourrait s'expliquer en admettant un réarrangement de Beckmann, suivi d'une saponification proposés par Spengler (44).



Le rapport de la quantité d'azote élémentaire trouvée dans l'analyse des gaz à l'azote calculé, d'après le chlorure de nitrosyle varie de 0,2 à 0,7 suivant les nitrosochlorures étudiés. Il y a toujours un peu d'acide chlorhydrique dans les gaz formés.

En conclusion, nous pourrons éventuellement trouver dans le liquide vert ou bleu :

des nitrosochlorures

des oximes α-chlorées

des dichlorures

des composés nitrés

des nitrosites

des hydrocarbures éthyléniques n'ayant pas réagi

du chlorhydrate d'hydroxylamine

des α-chlorhydrines et des α-chlorocétones (61) à côté d'autres produits indéterminés.

==========

PARTIE EXPERIMENTALE

Dans ce chapître, nous examinons l'action du chlorure de nitrosyle sur les hydrocarbures éthyléniques dont la préparation et la provenance ont été données au chapître précédent. Les nitrosochlorures sont décrits dans le cas où ils ont été obtenus cristallisés. Quelques-uns de leurs dérivés sont aussi mentionnés.

Etude des gaz dans l'action du chlorure de nitrosyle sur les oléfines.

Nous avons utilisé le procédé suivant, préconiqé par Mr. Perrot.

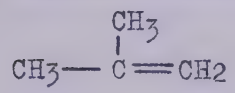
Dans un tube, terminé par une partie effilée et contenant un percuteur, nous introduisons l'hydrocarbure et la quantité calculée correspondante de chlorure de nitrosyle, tous deux en ampoules scellées. Le tube, une fois le vide fait, est fermé. Après refroidissement dans un mélange neige carbonique-acétone, les ampoules sont brisées. Nous laissons le bain réfrigérant s'échauffer lentement jusqu'à la température ordinaire. Le tube est ouvert un jour ou deux après. L'analyse est faite sur un prélèvement, par un lavage du gaz avec de l'eau, de la potasse caustique (2 N), et, du sulfate ferreux en solution sulfurique.

Dans le tableau ci-après, nous avons groupé les résultats expérimentaux. Ils mettent en évidence l'importance des réactions d'oxydation, d'après la quantité d'azote formé. Les chiffres de la dernière colonne indiquent la proportion de chlorure de nitrosyle ainsi réduit à l'état d'azote. A coté de l'azote, nous avons aussi trouvé quelquefois un peu de chlorure de nitrosyle n'ayant pas réagi et de l'acide chlorhydrique.

Hydrocarbure éthylénique	quantités engagées	NOCl engagé	Poids d'azote correspt.	Volume N_2 à 0° et 760 mm Hg	Poids d'azote correspt.	Rapport $\frac{\text{Azote } (N_2)}{\text{Azote (NOCl)}}$
éthyl-2 hexène-1	2,56 g	1,49 g	0,32 g	126 cm^3	0,16 g	0,50
nonène	2,6	1,37	0,29	50	0,06	0,21
décène	2,5	1,26	0,27	88	0,11	0,41
C_{12}- C_{13}	4,2	1,22	0,26	92	0,115	0,44
phényl-1 heptène-1	2,8	1,04	0,222	112	0,14	0,63
phényl-1 décène-1	3,22	0,965	0,21	45,7	0,06	0,29

Hydrocarbures aliphatiques

METHYL-2 PROPENE-1



1) Nitrosochlorure

Le nitrosochlorure a été obtenu à l'état cristallisé suivant la méthode d'action directe, par de nombreux auteurs, dont Yakoubovitch (36) et Oglobine (37), Prill (39) et Crowder (4).

Nous avons opéré de la façon suivante :

Dans un mélange de 20,1 g d'isobutylène et de 36 g de tétrachlorure de carbone refroidi à -60°C, nous introduisons assez rapidement 19,3 g de chlorure de nitrosyle.

Remarque :

Il faut veiller cependant à ne pas ajouter le chlorure de nitrosyle trop rapidement et à agiter pendant l'introduction, car le mélange réactionnel s'échauffe.

Nous laissons le mélange réfrigérant se réchauffer lentement. Au bout de quatre heures, la température atteint +10°C, il y a prise en masse. Après refroidissement à -20°C, nous filtrons et lavons plusieurs fois le précipité à la ligroïne. Le filtrat est bleu et lacrymogène. La partie solide recueillie est incolore (26,3 g).

Rendement (à partir du carbure) = 60 %
Fusion : 98-102°C

Après deux cristallisations dans le benzène, nous obtenons des aiguilles incolores qui fondent à 103-104°C. (Littérature, F = 104°C). La fusion donne un liquide transparent qui, après passage rapide à la couleur bleue, se décompose.

Analyse :

Dosage du chlore : (Hydrolyse par KOH)

Subst.: 0,1983 g $AgNO_3$ (0,04 N) = 41 cm^3 soit 29,38 % Cl

Dosage de l'azote : (Kjeldahl, après réduction en tube scellé)

Subst.: 0,0682 g H_2SO_4 (0,1 N) = 5,50 cm^3 soit 11,30 % N

Calculé pour C_4H_8NOCl { 29,28 % Cl ; 11,50 % N

Ce produit est insoluble dans la ligroïne, très soluble dans le benzène, l'alcool et l'acétone. Chauffé dans un solvant, il se décompose facilement; en particulier avec le chloroforme, il donne d'abondantes fumées blanches lacrymogènes et laisse un résidu charbonneux. Dans l'alcool ou le ben-

zène, le nitrosochlorure teinte le mélange en bleu, puis en jaune après chauffage prolongé.

Masse moléculaire : (Cryoscopie dans le benzène)

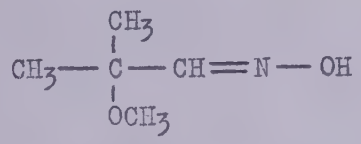
Subst.: 0,1048 g C_6H_6 : 12,0525 g $\Delta T = 0,20°C$

PM = 221,5

Calculé pour C_4H_8NOCl : 121,5
" " $(C_4H_8NOCl)_2$: 243

Cette substance donne la réaction colorée de Bamberger après hydrolyse. La réaction de Liebermann est négative.

2) Méthoxyisobutyraldoxime



Nous avons utilisé la méthode de Butterbaugh (62). Dans un mélange de 24 g de nitrosochlorure brut et de 100 cm³ de méthanol, nous ajoutons 40 g de bicarbonate de sodium. Après avoir tiédi le mélange, nous portons 2 heures 15 au bain d'eau. Le mélange bleu se colore en jaune-orangé. Après refroidissement, nous filtrons. Du filtrat, nous éliminons l'alcool au bain-marie.

La distillation sous pression réduite des 42 g du résidu a donné les fractions suivantes : (Pression : 18 mm Hg)

fract. I	16-85°C	2 g
fract. II	85-90°C	13 g
fract. III	supérieure à 90°C	

La fraction II cristallise en aiguilles incolores, dans le ballon récepteur, qui fondent entre 37 et 43°C. Après trois cristallisations dans l'alcool, elles fondent à 42,5-44°C (Littérature : 43-44°C).

Rendement (calculé à partir du nitrosochlorure introduit) : 56,5 %

Analyse : Dosage du groupe méthoxyle
(Méthode de Zeisel-Vieboeck)

Subst.: 0,0494 g $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) = 25,2 cm³ soit 26,40 % OCH_3

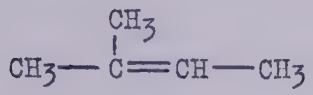
Calculé pour $C_5H_{11}NO_2$: 26,49 % OCH_3

3) Action de l'acide chlorhydrique sur la méthoxyisobutyraldoxime.

Dans 2 g de dérivé méthoxylé, dissous dans 40 cm³ d'éther anhydre, placé dans un mélange à 0°C, nous faisons arriver pendant une heure et demie de l'acide chlorhydrique gazeux et sec. Nous laissons évaporer l'éther pendant une nuit. Des cristaux se sont formés dans une huile jaunâtre. Nous filtrons et recueillons 0,4 g d'une substance qui fond à 151-2°C. Refroidi à -20°C, le filtrat laisse déposer encore 0,1 g de cristaux qui fondent à 150-2°C.

Ce produit réduit la liqueur de Fehling et donne la réaction colorée de Bamberger, après dissolution dans l'eau. C'est donc du chlorhydrate d'hydroxylamine (F = 151°C). Le filtrat est acide au tournesol.

METHYL-2 BUTENE-2



Nitrosochlorure (35)(60)

Dans un mélange de 14,5 g d'hydrocarbure et de 21 g de tétrachlorure de carbone, maintenu à une température comprise entre -7 et -17°C, nous introduisons pendant une heure et demie 12,7 g de chlorure de nitrosyle à l'état gazeux. Au bout de 45 minutes, un précipité incolore apparaît dans un liquide vert. Puis le mélange se prend en masse. Nous le filtrons après un repos de 2 heures, et recueillons 8,2 g de petites écailles incolores et brillantes qui fondent à 70-71°C en jaunissant légèrement. (Littérature : F = 70-71,5°C). Le filtrat est bleu.

Rendement (à partir du carbure) = 29 %.

Analyse :

Dosage du chlore : (Parr)

Subst.: 0,1613 g $AgNO_3$ (0,04 N) = 29,9 cm^3 soit 26,3 % Cl

Dosage de l'azote : (Kjeldahl, après réduction en tube scellé)

Subst.: 0,1050 g H_2SO_4 (0,1 N) = 7,30 cm^3 soit 9,78 % N

Calculé pour $C_5H_{10}NOCl$ (26,2 % Cl
(10,33 % N

Masse moléculaire (cryoscopie dans le benzène)

Subst. : 0,2602 g benzène : 10,2708 ΔT = 0,49°C

PM = 264

Calculé pour $C_5H_{10}NOCl$: 135,5

($C_5H_{10}NOCl$) : 271

La présence de chlorhydrate d'hydroxylamine, après hydrolyse en milieu chlorhydrique de cette substance, est caractérisée par la réaction de Bamberger. Le nitrosochlorure est instable.

HYDROCARBURES ETHYLENIQUES A 8 ATOMES DE CARBONE ET PLUS.

ETHYL-2 HEXENE-1

Le chlorure de nitrosyle est introduit lentement à l'état gazeux, soit en excès (10%), soit la quantité calculée, soit en léger défaut, dans l'hydrocarbure placé dans un mélange glace-sel. La réaction est immédiate, même à -40°C, une coloration verte apparaît tout de suite. La présence d'un solvant (chloroforme ou éther de pétrole) n'apporte aucune modification apparente.

Nous obtenons toujours une huile verte qui, maintenue un ou deux jours de 0 à +5°C, vire au bleu-vert. Cette huile, refroidie pendant 10 heures à -70°C, ne subit aucun changement, si ce n'est un durcissement. Cette huile, après hydrolyse en milieu chlorhydrique, donne la réaction de Bamberger et se décompose même maintenue vers 0°C.

NONENE

Nous avons introduit le chlorure de nitrosyle gazeux lentement dans l'hydrocarbure en excès (10 à 20%) placé entre -10 et -20°C. La coloration verte apparaît immédiatement même vers -50°C. Nous obtenons une huile verte qui, après un séjour d'un ou deux jours à la glacière, vire au bleu-vert. Même à -70°C, aucun précipité n'apparaît. Peu stable, elle laisse déposer une huile rouge-brun, même pendant l'introduction du chlorure de nitrosyle.

Elle donne après hydrolyse du chlorhydrate d'hydroxylamine mis en évidence par la réaction de Bamberger, mais la réaction de Liebermann n'a pas lieu.

DECENE

Le chlorure de nitrosyle est introduit en léger défaut dans l'hydrocarbure placé dans un mélange glace-sel. La réaction se fait même à -35°C. Nous obtenons une huile verte qui vire au bleu au bout d'un jour à la glacière. Ce liquide bleu, maintenu vers 0°C, reste stable pendant plusieurs jours.

DODECENE

Nous introduisons 2,3 g de chlorure de nitrosyle en léger excès (10%), pendant 50 minutes, dans 7 g d'hydrocarbure placé dans un mélange glace-sel. Le mélange se colore en vert. Un peu de précipité, incolore, se dépose sur la paroi du tube. Au bout de trois jours, le mélange devient bleu, le précipité a légèrement augmenté. Toute odeur de chlorure de nitrosyle a disparu. Nous filtrons et recueillons 0,1 g de précipité incolore et stable. Il fond à 88-89°C et se décompose vers 150°C en virant au bleu, au vert, au jaune et au rouge.

Analyse :

Dosage du chlore : (Parr)

Subst.: 0,0425 g $AgNO_3$ (0,04 N) = 4,70 cm^3 soit 15,85% Cl

Dosage de l'azote : (réduction en tube scellé et Kjeldahl)

Subst.: 0,0355 g H_2SO_4 (0,1 N) = 1,36 cm^3 soit 5,36 % N

Calculé pour $C_{12}H_{24}NOCl$ (15,20 % Cl
(5,99 % N

Après une cristallisation dans l'hexane, il fond à 88-88,5°C. Le précipité et la liqueur bleue ne donnent pas la réaction colorée de Bamberger, après hydrolyse chlorhydrique.

HEXADECENE

2,8 g de chlorure de nitrosyle sont introduits, pendant une heure et demie, dans un mélange de 9,5 g d'hydrocarbure et 16,8 cm^3 de chloroforme placés dans un mélange neige carbonique-acétone. La réaction débute vers -40°C. Nous obtenons un liquide vert dans lequel s'est formé un peu de précipité incolore. Au bout d'un séjour d'une nuit à la glacière, le mélange est bleu. Le précipité recueilli (0,1 g environ) est stable.

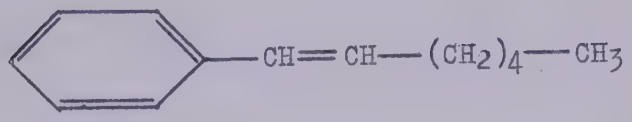
Il se ramollit vers 90°C, fond de 92 à 93°C après une cristallisation dans la ligroïne (Littérature : F = 94°C)(63). Après hydrolyse au moyen de l'acide chlorhydrique, le liquide bleu donne la réaction de Bamberger, mais elle n'a pas été observée sur le précipité.

MELANGES D'HYDROCARBURES.

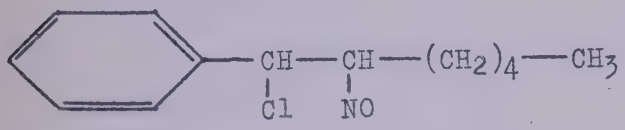
Nous avons introduit le chlorure de nitrosyle, calculé suivant la quantité de doubles liaisons, dans les mélanges d'hydrocarbures sans solvant (excepté pour les hydrocarbures en C_{14}-C_{15}), placés dans un mélange glace-sel. La couleur verte apparaît moins rapidement à mesure que la condensation en carbone s'accroît. Pour les hydrocarbures en C_{14}-C_{15}, elle n'apparaît qu'à la température ordinaire. Nous n'avons pas pu obtenir la couleur bleue. Sauf pour ces hydrocarbures en C_{14}-C_{15} et encore en faible quantité, aucun précipité ne s'est déposé. Les liquides verts sont instables, même maintenus à basse température.

Hydrocarbures aromatiques

PHENYL-1 HEPTENE-1



1) Nitrosochlorure



Essai I :

Dans 7 g d'hydrocarbure, placés dans un mélange réfrigérant à -50°C, nous introduisons 3,2 g de chlorure de nitrosyle pendant une heure. Ce dernier ne réagit pas tout de suite, nous agitons. La température s'élève lentement, l'ensemble se prend en une masse rouge-brun. Au bout de 6 heures, la température atteint -15°C et la masse vire lentement au vert. Après un séjour d'une nuit à 0°C, nous obtenons une boue verte. Nous ajoutons alors 70 cm³ d'alcool éthylique et chauffons un peu vers 60°C pour dissoudre le tout. Le mélange devient bleu.

1er jet : Nous refroidissons à 0°C pendant 2 heures, un précipité apparaît. Nous filtrons, le précipité incolore recueilli est lavé avec un peu de ligroïne (E = 60-80°C) et séché à l'air (0,9 g).

Poids récupéré (par évaporation de la ligroïne) : 0,1 g (F = 93-6°C). A 97°C, il commence à se ramollir et fond de 99,5 à 100,5°C en se décomposant.

2ème jet : Le filtrat bleu précédent est maintenu à 0°C pendant une nuit. Un nouveau précipité est recueilli (1,2 g). Il fond de 90,5 à 96°C en se décomposant.

3ème jet : Après 7 jours à 0°C environ, le filtrat laisse déposer 0,7 g de précipité. Il se ramollit vers 89,5°C et fond de 91 à 97°C en se décomposant.

4ème jet : De nouveau, après 7 jours à 0°C, nous récupérons 0,3 g. Fusion = 88-95°C.

Le filtrat bleu vire au bleu-vert, puis au vert après le 4ème jet.

D'autres essais ont été effectués avec ou sans solvant à une température inférieure à -10°C. La réaction commence vers -45°C. Elle se fait très bien entre -10° et -20°C. La couleur verte apparaît alors au bout de 30 minutes. En présence de solvant, la réaction se fait plus facilement et le précipité se forme dans le mélange, après un séjour d'un ou deux jours à la glacière sans apport d'alcool éthylique.

Essai III :

Ainsi, nous faisons arriver 2,2 g de chlorure de nitrosyle, pendans 25 minutes, dans 5 g d'hydrocarbure dissous dans 6 cm^3 de chloroforme (volume un peu supérieur à celui du carbure) placés à -60°C. Au bout de 2 heures 30, la température est de -38°C et du vert apparaît dans la masse. Nous laissons encore 6 heures 30. La température s'élève à -5°C. Tout est devenu vert, nous mettons à la glacière. Deux jours après, le mélange est bleu, un peu de précipité incolore s'est formé. Au bout de 2 jours encore, le précipité a augmenté. Nous refroidissons à -70°C pendant 4 heures et filtrons.

1er jet : Après lavage à la ligroïne, nous recueillons 0,7 g de petites aiguilles fines et incolores.
Fusion : 104-105°C (sans décomposition)
Nous récupérons de la ligroïne : 0,7 g.

2ème jet : Du filtrat bleu, mis à la glacière, nous obtenons après 15 jours, 1,1 g de précipité incolore. Il se ramollit vers 93°C et fond de 94 à 100°C en se décomposant.

Dans le tableau ci-après, nous avons groupé quelques résultats :

Essai	Quantités engagées		Solvant en cm^3	Produit obtenu		Point de fusion du 1er jet
	oléfine en g	NOCl en g		en g	rendt.	
I	7,0	3,2		3,9	40 %	99,5-100,5°C
II	2,2	1,0		1,4	46	99,5-100°C
III	5,0	2,2	6($CHCl_3$)	2,5	37	104-105°C sans décomposition
IV	5,0	2,4	7(CH_2Cl_2)	2,7	36	97-102°C
V	3	1,3	3(hexane)	1,7	41	non déterminé

Purification et propriétés :

Le nitrosochlorure (2 g, F = 91-100°C) cristallisé dans l'alcool donne de petites aiguilles fines et incolores. (0,7 g) fondant à 102,5-103,5°C.

Après une nouvelle cristallisation, nous obtenons des aiguilles fondant à 104,5-105,5°C (0,4 g). Les filtrats alcooliques laissent déposer un résidu blanc qui se décompose très rapidement et donne la réaction colorée de Bamberger.

Le produit recristallisé est stable, après un an son point de fusion n'a pas varié. Il est peu soluble à froid dans la ligroïne, mais très

soluble à chaud. Très soluble dans l'éther, le benzène, le chloroforme, il l'est peu dans l'alcool à froid. La substance cristallisée ne donne pas la réaction de Bamberger, après hydrolyse. La réaction de Liebermann est positive. Le liquide obtenu, après évaporation du chloroforme (couleur bleu-vert), contient du chlorhydrate d'hydroxylamine.

Analyse :

Dosage de l'azote : (Kjeldahl, après réduction en tube scellé)

Subst.: 0,0985 g H_2SO_4 (0,1 N) = 4,10 cm³ soit 4,83 % N

Dosage du chlore : (Parr)

Subst.: 0,0951 g $AgNO_3$ (0,04 N) = 9,85 cm³ soit 14,70 % Cl

Calculé pour $C_{13}H_{18}NOCl$ (4,85 % N ; 14,85 % Cl

Poids moléculaire : (cryoscopie dans le benzène)

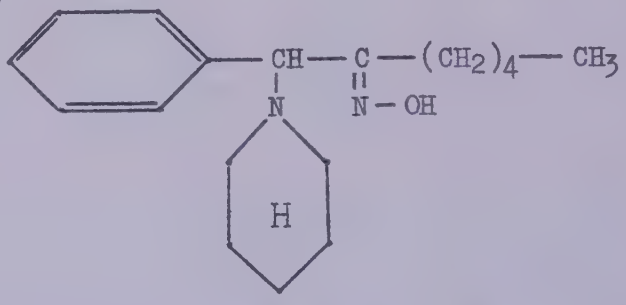
Subst. : 0,1496 g Benzène : 11,5750 g ΔT : 0,15°C PM = 440

Subst. : 0,1246 g ,, : 9,4885 g ΔT : 0,15°C PM = 447

Calculé pour $C_{13}H_{18}NOCl$ PM : 239,5

,, ,, $(C_{13}H_{18}NOCl)_2$ PM : 479

2) Nitrolpipéridine :



A 4 g de nitrosochlorure dissous dans 30 cm³ de benzène, nous ajoutons 3,3 g de pipéridine dissous dans 10 cm³ de benzène. Le mélange jaunit, il se forme quelques aiguilles incolores, nous portons 30 minutes au bain-marie (température comprise entre 50 et 80°C). Il y a déjà prise en masse. Après une nuit de repos, le mélange est orangé-brun. Nous lavons à l'eau (3 fois 50 cm³), puis agitons avec de l'acide acétique (N) (4 fois 60 cm³). La solution se trouble, nous neutralisons avec de l'ammoniaque (2 N). Ce trouble disparaît après extraction à l'éther (2 fois 100 cm³). Séché sur du chlorure de calcium et évaporé, l'éther laisse déposer une substance incolore mise sur une assiette poreuse (2,2 g).

Elle cristallise en aiguilles brillantes d'un mélange :
eau (50 parties) + alcool (50 parties). Une nouvelle cristallisation donne le même point de fusion : 82,5-83,5°C.

Dosage du chlorure dans l'eau de lavage : (Potentiométrie)

Prise : 10 cm³ (sur 250 cm³) $AgNO_3$ (0,04 N) = 14,8 cm³

Total de chlore correspondant : 0,525 g

Nitrosochlorure correspondant transformé : 3,84 g

Analyse du nitrolpipéridine

Dosage de l'azote : (Kjeldahl, après réduction en tube scellé)

Subst.: 0,0462 g H_2SO_4 (0,1 N) = 3,10 cm^3 soit 9,40 % N

Calculé pour $C_{18}H_{28}N_2O$: 9,72 % N

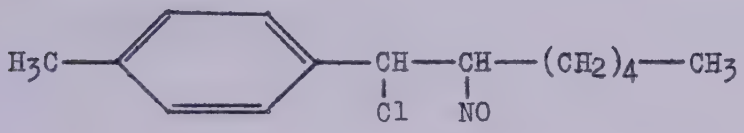
Vérification par l'acide perchlorique : (58)

Subst.: 0,0529 g $HClO_4$ (0,1 N) = 1,82 cm^3

PM trouvé = 290
PM calculé = 288

p.TOLYL-1 HEPTENE-1

1) Nitrosochlorure :



Le chlorure de nitrosyle en excès (2,24 g) est distillé pendant 45 minutes dans le tolylheptène (5,5 g) refroidi dans un mélange glace-sel. La réaction se fait lentement (4 heures), car le milieu réactionnel est pris en masse. Au bout de ce temps, la couleur verte apparaît. Nous abandonnons une nuit à la glacière. Après un brassage, l'ensemble est vert et pâteux.

La boue est dissoute dans 80 cm^3 d'alcool éthylique chaud. Par refroidissement dans un mélange réfrigérant, un précipité se dépose. Nous filtrons et recueillons 3 g de précipité qui se contracte à partir de 104°C et fond de 109 à 112°C en se décomposant. Le filtrat, mis à la glacière, laisse déposer un précipité (1,2 g). Ce dernier se ramollit vers 87°C et fond de 96 à111°C en se décomposant.

Rendement : 56 % (à partir de l'hydrocarbure)

Purification :

Il est soluble dans le benzène, le chloroforme, la ligroïne à chaud. 3 g de nitrosochlorure dissous dans l'alcool éthylique donnent 1,3 g de cristaux brillants et incolores.

F : 116,5-117°C

Reprécipité du benzène par de l'alcool, le nitrosochlorure se présente sous la forme d'aiguilles qui fondent vers 114°C.

- Un essai effectué en présence d'un solvant (chloroforme : 6 cm^3) à partir de 2 g de chlorure de nitrosyle et de 5,6 g d'hydrocarbure a fourni 2,4 g de nitrosochlorure isolé de l'alcool, selon la technique utilisée précédemment, soit un rendement de 31 %.

Analyse :

Dosage de l'azote : (Kjeldahl, après réduction en tube scellé)

Subst.: 0,0837 g H_2SO_4 (0,1 N) = 2,90 cm³ soit 4,85 % N

Dosage du chlore : (par la pipéridine).

Subst.: 0,0711 g $AgNO_3$ (0,04 N) = 7,05 cm³ soit 14,1 % Cl

Calculé pour $C_{14}H_{20}ONCl$ (5,52 % N ; 14,0 % Cl)

Poids moléculaire : (Cryoscopie dans le benzène)

Subst.: 0,2284 Benzène : 9,1441 g $\Delta T = 0,27$ PM = 473

Calculé pour $C_{14}H_{20}ONCl$: 253,5

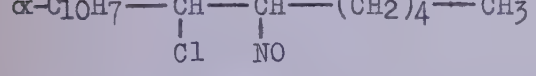
,, ,, $(C_{14}H_{20}ONCl)_2$: 507

2) Nitrolpipéridine

En traitant le nitrosochlorure par la pipéridine, nous avons obtenu une huile qui n'a pas cristallisé.

α-NAPHTYL-1 HEPTENE-1

Nitrosochlorure.



Le chlorure de nitrosyle en excès (1,95 g) est distillé dans un mélange : naphtylheptène (6 g) et chloroforme (5 cm³, volume légèrement inférieur à celui de l'hydrocarbure), maintenu entre -20 et 0°C. Au bout de 4 heures, le mélange est jaune-orangé et huileux. Il est abandonné deux jours à la glacière. Un précipité s'est formé dans un liquide jaune-orangé. Nous filtrons et recueillons 2,7 g de solide.

F = 131-133°C en se décomposant.

Le filtrat, additionné d'un peu d'alcool éthylique, est tiédi, puis refroidi. Un précipité incolore se dépose (0,9 g).

F = 132-133°C en se décomposant.

Du filtrat, abandonné à la glacière, nous récupérons encore 0,8 g de précipité.

Rendement : 57 %

Solubilité et purification.

Cette substance est peu soluble dans l'alcool, même à chaud, peu soluble à froid dans la ligroïne, mais soluble dans le benzène. Il recris-

tallise en plaques de l'acétone et est soluble dans le tétrachlorure de carbone à froid. Il cristallise dans l'alcool en lamelles.

Après une cristallisation dans un mélange alcool absolu-benzène, les lamelles recueillies fondent à 132-133°C en se décomposant.

Analyse :

Dosage de l'azote : (Kjeldahl, après réduction en tube scellé)

Subst.: 0,0774 g H_2SO_4 (0,1 N) = 2,31 cm^3 soit 4,18 % N

Dosage du chlore :

Subst.: 0,0641 g $AgNO_3$ (0,04 N) = 5,5 cm^3 soit 12,20 % Cl

Calculé pour $C_{17}H_{20}ONCl$ { 4,82 % N / 12,26 % Cl

Poids moléculaire : (Cryoscopie dans le benzène)

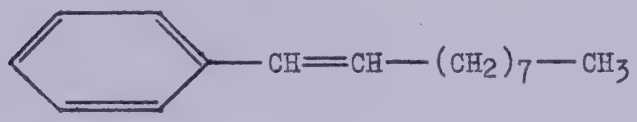
Subst.: 0,1937 g Benzène = 9,2525 $\Delta T = 0,22°$

soit PM = 486

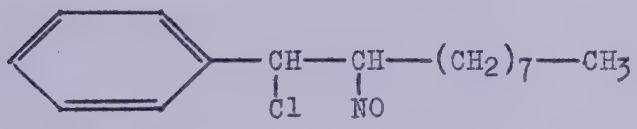
Calculé pour $C_{17}H_{20}ONCl$: 289,8

Calculé pour $(C_{17}H_{20}ONCl)_2$: 579,6

PHENYL-1 DECENE-1



Nitrosochlorure.



Dans 4,1 g d'hydrocarbure dissous dans 2,5 cm^3 de chloroforme (soit les 2/3 du volume de l'hydrocarbure) et refroidi à - 18°C, nous introduisons 1,33 g de chlorure de nitrosyle pendant 45 minutes. Le mélange, d'abord rouge, brunit et vire au vert au bout de ce temps. Nous laissons la température s'élever jusqu'à la température ordinaire. Le mélange mis à la glacière laisse apparaître en surface une boue blanche, enrobée de liquide vert. Au bout de 5 jours, aucun changement ne s'est produit. Nous dissolvons le tout dans 100 cm^3 d'alcool éthylique en chauffant un peu. Mise à la glacière, la solution alcoolique verte laisse déposer des cristaux incolores. Nous attendons encore 4 jours avant de filtrer; le précipité a légèrement augmenté. Nous recueillons 1 g d'un précipité incolore, lavé à l'alcool et séché à l'air.

Rendement : 18,7 %

Il se contracte à partir de 70°C et fond de 86 à 87,5°C. Le filtrat, mis à la glacière, jaunit très rapidement.

Par cristallisation dans l'alcool, 1,5 g de produit brut donnent 1,g d'aiguilles stables. A partir de 60°C, elles se contractent et fondent à 84-85°C en se décomposant. La décomposition débute avant cette température; maintenue vers 79°C, la substance commence à couler.

Analyse :

Dosage du chlore : (traitement en milieu benzénique par la pipéridine).

Subst.: 0,0503 g $AgNO_3$ (0,04 N) = 4,65 cm^3 soit 12,75 % Cl

Dosage de l'azote : (Kjeldahl, après réduction en tube scellé).

Subst.: 0,0718 g H_2SO_4 (0,1 N) = 2,42 cm^3 soit 4,72 % N

Calculé pour $C_{16}H_{24}NOCl$ (12,60 % Cl
(4,97 % N

Masse moléculaire : (Cryoscopie dans le benzène)

I) Subst.: 0,2079 g Benzène : 10,4600 ΔT = 0,21°C PM = 482

2) Subst.: 0,1943 g Benzène : 9,9811 ΔT = 0,20°C PM = 497

Calculé pour $C_{16}H_{24}NOCl$: PM = 281,5

,, ,, $(C_{16}H_{24}NOCl)_2$: PM = 563

La réaction de Liebermann est très nette, alors que la réaction de Bamberger ne donne pas la coloration après hydrolyse.

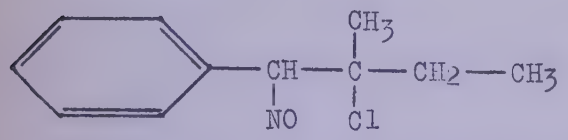
D'autres essais, effectués sans solvant ou en abaissant la température, n'ont pas amélioré sensiblement le rendement.

Un dosage de groupement éthoxyle par la méthode de Zeisel-Vieboeck montre que l'alcool ne réagit pas sur le nitrosochlorure dans ces conditions.

Ces trois nitrosochlorures cristallisés n'ont pas donné la réaction de Bamberger, après hydrolyse en milieu chlorhydrique, mais en les traitan selon Liebermann, tous ont montré la coloration bleue.

METHYL-2 PHENYL-1 BUTENE-1

1) Nitrosochlorure.



Dans 5,5 g de méthyléthylstyrolène (E = 77,5-82°C), dissous dans 4 cm^3 de ligroïne (E = 60-80°C) (soit 3/5 du volume de l'hydrocarbure), refroidi à une température de -50°C, nous faisons arriver 2,8 g de chlorure de nitrosyle pendant 30 minutes. Nous laissons le mélange s'échauffer lentement. Au bout d'une heure et demie, un précipité apparaît (33°C), le mélange vire du rouge-brun au vert-brun. Nous refroidissons à -50°C encore pendant 2 heures 30, il y a prise en masse, nous ajoutons alors de l'alcool (volume double du mélange); par agitation, le mélange vire au bleu.

1er jet :

Nous tiédissons et refroidissons brusquement à -35°C. Il se forme un précipité incolore que nous filtrons (1,2 g). Il fond à 88-88,5° sans se décomposer, en ramollissant à 87°C.

2ème jet :

Le filtrat bleu, soumis au vide, laisse déposer 1,4 g de précipité qui fond à 81-84°C en virant au vert avant de se décomposer.

3ème jet :

Mis une nuit à la glacière, le filtrat donne encore 1,3 g de précipité, F = 79-81°C. Il se décompose à 83°C. Rendement : 49 %

Remarque :

Si le précipité, formé dans le mélange, est filtré directement et lavé à la ligroïne, il se décompose très rapidement.

La substance obtenue est soluble dans le benzène, l'éther, le chloroforme, l'alcool chaud et insoluble dans la ligroïne. Le nitrosochlorure est instable; au bout de 3 semaines, il se décompose en donnant une boue jaunâtre.

1,2 g de substance (F=88-88,5°C), cristallisé dans du benzène, donne 0,3 g de cristaux incolores fondant à 102-103°C. Ils se décomposent à 135°C.

En chauffant le nitrosochlorure avec du benzène, ce dernier devient vert pendant 3 à 4 minutes.

Ce produit contient de l'hydroxylamine après hydrolyse et donne la réaction colorée de Liebermann.

Analyse :

Dosage de l'azote : (Kjeldahl, après réduction en tube scellé)

Subst.: 0,0660 g H_2SO_4 (0,1 N) = 3,15 cm^3 soit 6,64 % N

Dosage du chlore : (Parr)

Subst.: 0,1064 g $AgNO_3$ (0,04 N) = 12,75 cm^3 soit 17,0 % N

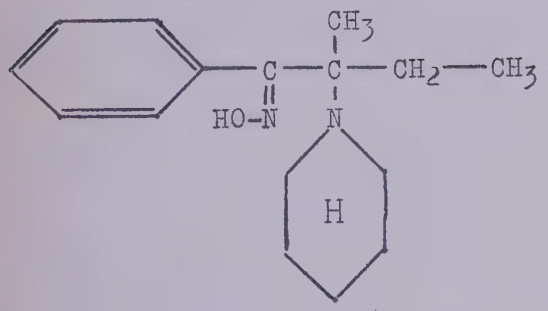
Calculé pour $C_{11}H_{14}NOCl$ { 6,62 % N ; 16,8 % Cl }

Poids moléculaire : (Cryoscopie dans le benzène)

Subst.: 0,0833 g Benzène = 9,3315 $\Delta T = 0,23°$ PM = 198,5

Calculé pour $C_{11}H_{14}ONCl$: PM = 211,5

2) Nitrolpipéridine



A 7,5 g de pipéridine dissous dans 30 cm^3 de benzène, nous ajoutons le mélange rouge-brun, obtenu en faisant agir 2,1 g de chlorure de nitrosyle sur 4,2 g de β-méthyléthylstyrolène (les 10 g de chloroforme ont été éliminés par évaporation sous pression réduite) dissous dans 30 cm^3 de benzène. Il se forme une masse épaisse que nous laissons reposer à l'air libre pendant une nuit. Nous filtrons et éliminons le chlorhydrate de pipéridine (2,0 g).

Dosage du chlorure dans le chlorhydrate :

$AgNO_3$ (0,04 N) = 40 cm^3, correspondant à 1,96 g de chlorhydrate.

Poids de chlorhydrate (calculé à partir du carbure) : 3,4 g.

Le filtrat est lavé à l'eau. Nous extrayons par 200 cm^3 d'acide acétique (N) qui sont neutralisés par 120 cm^3 d'ammoniaque (2 N). Le trouble blanc est extrait à l'éther. Après séchage et élimination de l'éther, le résidu orangé est mis sur assiette poreuse (1,5 g).

Après trois cristallisations dans l'alcool, nous obtenons un produit incolore cristallisé (0,2 g). Fusion : 109-110,5°C.

Analyse :

Dosage de l'azote : (Kjeldahl, après réduction en tube scellé)

Subst.: 0,0453 g H_2SO_4 (0,1 N) = 3,35 cm^3 soit 10,41 % N

Calculé pour $C_{16}H_{25}ON_2$: 10,75 % N

ISOMERES DU DIMETHYL-2-4 PHENYL-1 PENTENE-1

1) Nitrosochlorure.

Dans 15 g d'hydrocarbure, dissous dans 14 cm^3 de chloroforme (volume légèrement inférieur à celui de l'hydrocarbure) placé dans un mélange glace-sel, nous introduisons 6,2 g de chlorure de nitrosyle (en excès, quantité théorique : 5,65 g) pendant une heure. Au bout d'une heure et demie, un précipité apparaît dans la masse rouge. Cette dernière vire au vert et le mélange se prend en masse au bout de 2 heures 30 de réaction. Nous filtrons et

lavons à l'éther de pétrole. Le précipité incolore recueilli (9,4 g) fond de 84 à 118°C en se décomposant.

Rendement (à partir de l'hydrocarbure) = 45 %

Remarque :

En opérant sans solvant ou à plus basse température, la formation du précipité est plus longue et la couleur finale du milieu réactionnel est orangée.

Le nitrosochlorure est peu soluble dans la ligroïne, mais soluble dans l'alcool et le benzène en le teintant légèrement en bleu. Il cristallise dans le benzène en aiguilles très fines.

0,25 g de nitrosochlorure, fondant à111-112°C, par cristallisation dans le benzène donne 0,2 g de produit fondant à 123-124°C, en se décomposant en un liquide rouge.

Remarque :

1) Si nous chauffons plus rapidement le nitrosochlorure, vers 125°C, il jaunit et fond seulement à 127,5°C, un nitrosochlorure fond même à 128,5°C.

Point de fusion : (un an après) = 123-124°C. Il est donc très stable.

2) Une deuxième cristallisation dans le benzène donne un nitrosochlorure fondant à 120,5°C en se décomposant; il jaunit à partir de 118°C.

Dissous dans l'éther, une partie du nitrosochlorure colle au fond du tube en devenant orangé et pâteux, une autre partie se dépose sur le tube en aiguilles à mesure que l'éther s'évapore.

Analyse :

Dosage de l'azote : (Kjeldahl, après réduction en tube scellé).

Subst.: 0,0862 g H_2SO_4 (0,1 N) = 3,40 cm^3 soit 5,53 % N

Dosage du chlore : (Parr)

Subst.: 0,1120 g $AgNO_3$ (0,04 N) = 11,70 cm^3 soit 14,80 % Cl

Calculé pour $C_{13}H_{18}NOCl$ { 5,85 % N ; 14,85 % Cl

Poids moléculaire : (Cryoscopie dans le benzène)

1) Subst.: 0,0730 g (F = 127,5°) C_6H_6 = 9,1660 g $\Delta T = 0,15°$ PM = 271

2) Subst.: 0,1082 g (F = 126,5°) C_6H_6 = 8,6210 g $\Delta T = 0,23°$ PM = 278

Calculé pour $C_{13}H_{18}NOCl$: PM = 239,5

Calculé pour $(C_{13}H_{18}NOCl)_2$: PM = 479

Il donne la réaction de Bamberger après hydrolyse et la réaction de Liebermann est positive. Il réduit la liqueur de Fehling et le nitrate d'argent ammoniacal.

2) Nitrolpipéridine.

A 0,5 g de nitrosochlorure, dissous dans 25 cm³ de benzène, nous ajoutons 0,5 g de pipéridine dissous dans 5 cm³ de benzène. La réaction est immédiate. Nous extrayons à l'eau, puis à l'acide acétique (N). Ce dernier neutralisé par l'ammoniaque (2 N) donne un trouble blanc qui, après deux heures de repos, laisse déposer un précipité incolore (0,05 g) F = 134-136°C

Les produits obtenus dans plusieurs essais sont cristallisés dans un mélange (alcool-eau). Le précipité recueilli (0,1 g) se décompose dès 114°C et coule de 123 à 132°C.

Analyse :

Dosage de l'azote : (Kjeldahl, après réduction en tube scellé).

Subst.: 0,0378 g H_2SO_4 (0,1 N) = 2,46 cm³ soit 9,10 % N

Calculé pour $C_{18}H_{28}ON_2$: 9,72 % N

3) Dérivé méthoxylé.

1 g de nitrosochlorure, dissous dans 10 cm³ de méthanol, est ajouté peu à peu à une solution de méthylate de sodium (0,5 g de sodium dans 10 cm³ de méthanol). Un trouble jaune apparaît aussitôt; nous portons une heure au bain-marie. Après refroidissement, nous versons dans 200 cm³ d'eau, et neutralisons par de l'acide sulfurique dilué (10 %). Après une nuit de repos, une partie jaune pâteuse est recueillie sur filtre et mise sur une assiette poreuse (0,3 g). F = 102-107°C.

Soluble dans l'alcool, il cristallise de la ligroïne en donnant de beaux cristaux incolores. F = 114,5-115,5°C.

Analyse :

Dosage du groupe méthoxyle : Méthode de Zeisel-Vieboeck

Subst.: 0,0446 g $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) = 11,22 cm³ soit 13,0 % OCH_3

Calculé pour $C_{14}H_{21}O_2N$ = 13,18 % OCH_3

==========

CHAPITRE TROISIEME

Hydrogénation des nitrosochlorures en vue de la préparation d'amines

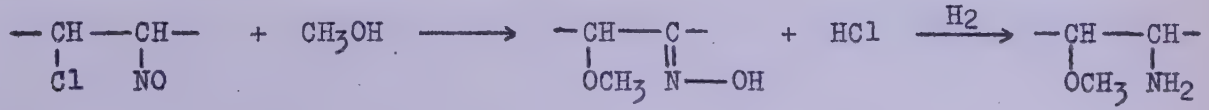
PARTIE THEORIQUE

Au cours de l'hydrogénation des nitrosochlorures en présence de nickel de Raney, il se produit à la fois : l'hydrogénolyse de l'atome de chlore, la réduction du groupe nitroso ou oxime en amine et l'attaque du catalyseur.

Holbein (5) a montré que les nitrosochlorures perdent dans l'hydrogénation leur atome de chlore et, qu'en même temps, les groupements -NO ou =N-OH sont réduits en groupements $-NH_2$. L'acide chlorhydrique est neutralisé immédiatement par la base présente. Théoriquement la désactivation du nickel n'est pas possible (71). En réalité, tout n'est pas aussi simple, même dans le cas où le nitrosochlorure est solide et purifié. En effet, l'acide chlorhydrique réagit sur le nickel, les filtrats d'hydrogénation contiennent toujours des ions Ni^{++} en quantité plus ou moins grande.

Le phénomène pourrait s'expliquer par la décomposition du nitrosochlorure s'accompagnant d'un dégagement d'acide chlorhydrique capable de réagir sur le nickel. De plus, l'hydrogénolyse partielle des dérivés chlorés dont la présence a été décelée dans certains essais, conduit à la formation d'un excès d'acide chlorhydrique.

D'autre part, les nitrosochlorures ne sont pas totalement stables vis à vis du méthanol, le solvant usuel. Le groupe méthoxyle se substitue au chlore de la façon suivante :



Cette méthoxylation se fait au cours de l'hydrogénation des groupements -NO ou =N-OH. En étudiant l'action du méthanol sur le nitrosochlorure de l'isobutylène, nous constatons qu'à la température de l'hydrogénation, c'est à dire vers 50°C, 70 à 80 % du nitrosochlorure se transforme en oxime méthoxylée. Or, dans le chlorhydrate d'isobutylamine obtenu, nous trouvons seulement 0,35 % de groupe méthoxyle. Nous en déduisons que l'hydrogénation du nitrosochlorure est terminée avant que la température atteigne 45°C. A la fin de ce chapître, un tableau met en évidence l'importance de cette réaction de méthoxylation.

Les points de fusion des chlorhydrates d'amines obtenus sont toujours inférieurs à ceux de la littérature, cela pourrait provenir justement de la présence du chlorhydrate de l'amine méthoxylée correspondante.

Pour remédier à cet effet, nous avons essayé d'utiliser d'autres solvants, en particulier le dioxane, mais les rendements ont toujours été inférieurs à ceux obtenus en opérant avec le méthanol. De même, en ajoutant de l'hexane et de l'heptane au méthanol pour éviter la formation d'une huile qui agglomère le catalyseur, nous avons constaté, d'après les dosages de chlore dans les filtrats, que leur addition, en volume supérieur à celui du méthanol, nuisait au rendement.

Dans le cas où nous avons engagé des quantités importantes de matières, nous avons pu suivre l'hydrogénation, d'une manière relative sans doute, mais suffisante pour nous permettre d'en tirer quelques conclusions. Nous avons observé la variation de pression en fonction de la température et de l'absorption de l'hydrogène d'après la formule (64) :

$$dp = dx \frac{22,4}{a - b}$$

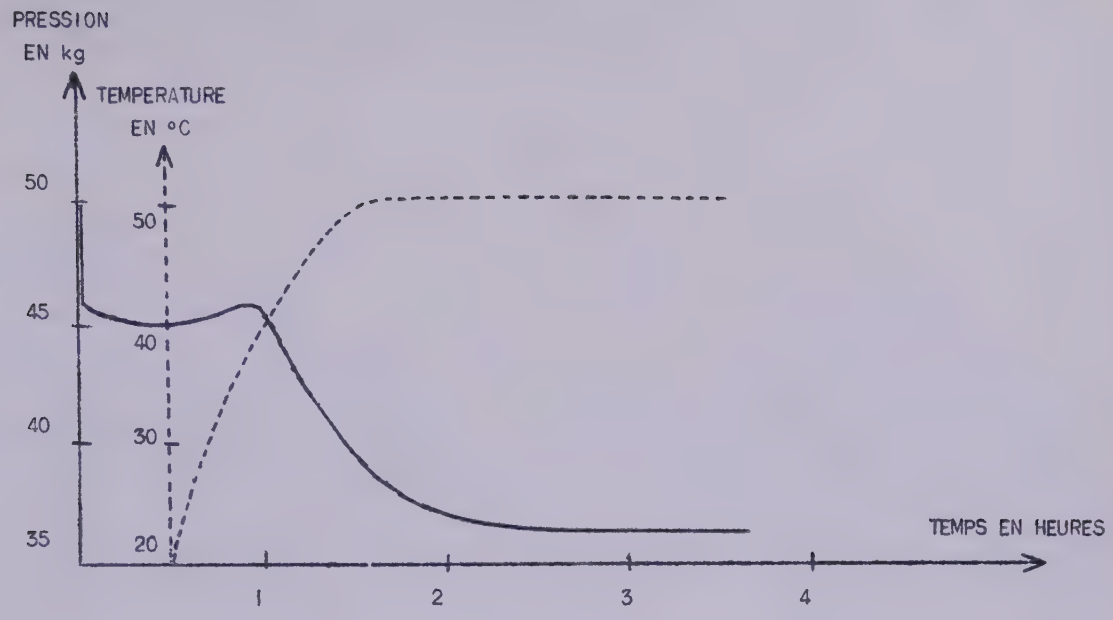
dp (en atm.) : diminution de pression
dx (en mole) : volume d'hydrogène absorbé
b (en litres) : volume occupé par l'accepteur d'hydrogène
a (en litres) : volume de l'autoclave.

Nous avons pu calculer les volumes "a" et "b" pour obtenir une chute de pression suffisante pour être observée en vue de suivre la vitesse et les conditions de l'absorption de l'hydrogène.

Tout d'abord, nous observons une chute de pression brusque due à la dissolution de l'hydrogène dans l'accepteur. Puis, la pression diminue lentement, pour très vite se stabiliser. Dès que nous commençons à chauffer, nous observons dans l'hydrogénation des mélanges d'hydrocarbures une légère augmentation de pression, puis une brusque chute de celle-ci, quand la température atteint 30 à 50°C, suivant la vitesse du chauffage, car la conductibilité thermique des gaz est fort inférieure à celle des métaux. La température notée sur le thermomètre est supérieure au début à celle de l'intérieur de la chambre de catalyse. La pression diminue ensuite lentement pour se stabiliser.

Avec les nitrosochlorures aliphatiques, l'abaissement brusque de la pression se fait dès le début du chauffage.

Nous pouvons établir la courbe type suivante :



Remarque :

Dans le cas du nitrosochlorure de l'éthylhexène, nous constatons avant chauffage une légère augmentation de pression.

L'hydrogénation ne progresse plus au bout d'une ou deux heures. Nous assistons à un empoisonnement très rapide du catalyseur.

Ces poisons catalytiques sont d'origines diverses. D'abord la présence d'acide chlorhydrique désactive rapidement le nickel par la formation de chlorure de nickel qui est un poison (5). Pattison et Degering (65) montrent dans l'hydrogénation du styrolène en présence de nickel de Raney et de quantités croissantes d'acide chlorhydrique que l'activité du catalyseur diminue rapidement jusqu'au point où le rapport Ni/HCl prend la valeur 36/1 et atteint 1/5 de sa valeur originelle. Au delà, la diminution de l'activité est plus lente. D'autre part 0,34 g de nickel de Raney sont désactivés complètement par 0,03 g d'acide chlorhydrique, soit pour 7 % de la quantité nécessaire pour donner une transformation complète en chlorure du nickel (65).

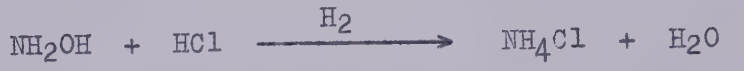
Dans le tableau en fin de chapître, nous mettons en regard les valeurs des rendements et celles du rapport Ni/HCl.

Ni représente la quantité de catalyseur mise en jeu.

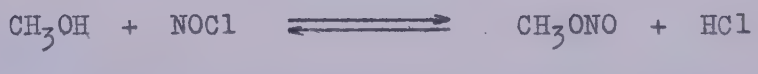
HCl représente la quantité d'acide nécessaire qu'il a fallu pour faire passer le nickel en Ni^{++} trouvé dans les filtrats.

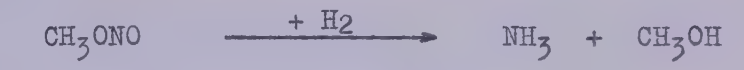
Les composés chlorés et surtout les composés polychlorés, contenus dans la solution verte, sont aussi des poisons (66). Avec les nitrosochlorures des hydrocarbures en C_{12}-C_{13} et en C_{14}-C_{15} , il s'est formé une huile qui a collé le catalyseur à la paroi de la bombe et a ralenti son activité. L'addition d'un peu d'heptane au méthanol permet de dissoudre cette huile.

A coté des chlorhydrates d'amines, nous avons décelé, sans pouvoir les identifier, la présence d'aldéhydes ou de cétones. Ces composés proviendraient de l'hydrolyse partielle de l'oxime dans les conditions opératoires (67) :



Or nous retrouvons des quantités importantes de chlorure d'ammonium dans les résultats d'hydrogénation. Ces groupements -CHO proviennent aussi, comme Mr. Perrot l'a montré (53), de l'oxydation des hydrocarbures par le chlorure de nitrosyle, dans le cas où nous avons hydrogéné l'huile verte. Si nous admettions que ces liqueurs renferment encore du chlorure de nitrosyle dissous, sous l'action du méthanol, nous aurions formation d'acide chlorhydrique et de nitrite de méthyle (68). Ce dernier au cours de l'hydrogénation conduirait à la formation d'ammoniac, de méthanol et d'eau (5).





L'hydrogénation des nitrosochlorures de l'isobutylène et du triméthyléthylène s'effectue facilement avec de bons rendements en conduisant aux chlorhydrates des amines correspondantes qui ont été identifiées, par un de leurs dérivés.

A partir des nitrosochlorures des hydrocarbures éthyléniques à plus de 8 atomes de carbone, le chlorhydrate est obtenu impur à l'état pâteux, aussi avons-nous isolé directement l'amine à l'état libre. A l'exception de la dodécylamine et de la cétylamine, les rendements sont acceptables. Les écarts entre les données physiques observées et celles de la littérature (69)(70) pourraient s'expliquer en considérant l'amine obtenue comme un mélange d'amines isomères et en plus faible quantité d'amines méthoxylées. En neutralisant la base, après dissolution dans de l'alcool éthylique, par de l'acide chlorhydrique, nous avons pu déterminer la quantité d'amine libre dans la partie aminée isolée.

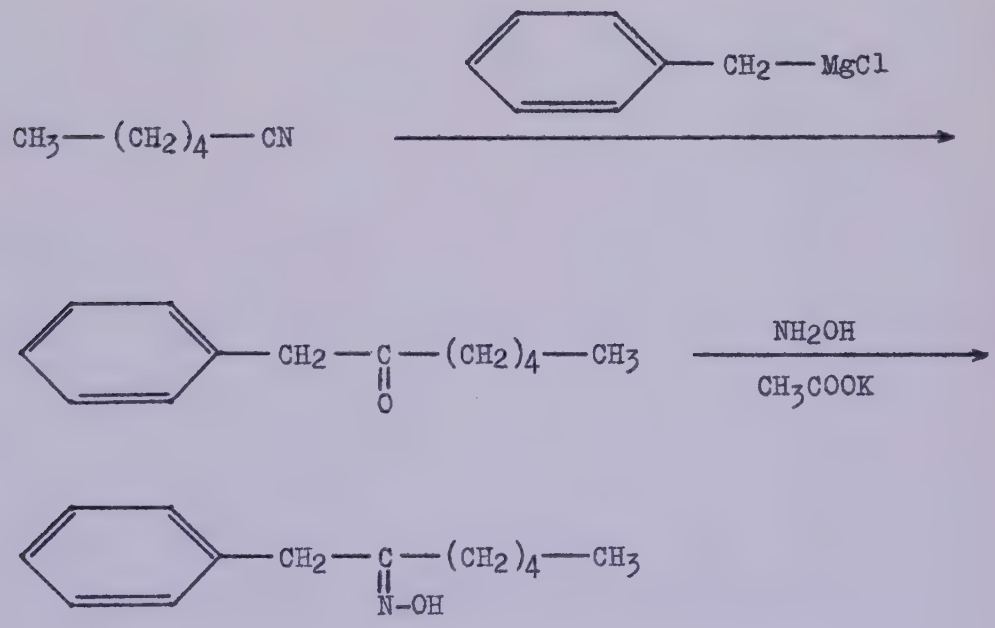
Dans le traitement des mélanges d'hydrocarbures nous avons eu d'énormes difficultés, surtout à partir du moment où la chaîne possède 12 atomes de carbone, pour séparer les chlorhydrates d'amines des parties non salifiées. Les résidus de distillation des parties aminées sont importants. Les rendements, calculés à partir des doubles liaisons mises en jeu, semblent faibles. Il faut tenir compte que le rendement en produits d'addition dans l'action du chlorure de nitrosyle sur les doubles liaisons est loin d'être quantitatif, comme nous l'avons montré au chapitre précédent.

Les nitrosochlorures des hydrocarbures de la série aromatique à chaîne latérale éthylénique linéaire ont été hydrogénés en général sous leur

forme cristallisée. Les amines obtenues ont été isolées sous forme de dérivés benzoylés. Ces amines ne sont pas signalées à notre connaissance dans la littérature. Pour connaître leur constitution et par là même celle des nitrosochlorures, nous avons été amenés à reconstituer une amine par voie de synthèse, afin de la comparer au produit provenant du traitement du nitrosochlorure.

L'hydrogénation du nitrosochlorure du phényl-1 heptène-1 a fait l'objet d'une étude particulière. Aussi nous avons choisi la benzylamylcétoxime qui, hydrogénée dans des conditions identiques au nitrosochlorure du phényl-1 heptène-1, conduit au même dérivé benzoylé que le chlorhydrate d'amine correspondant à ce dernier.

La benzylamylcétone est préparée à partir du nitrile caproïque et du chlorure de benzyle, selon le procédé utilisé par Blaise (55). La cétone donne ensuite facilement l'oxime suivant la technique habituelle. La suite des réactions est schématisée ci-dessous :



Le produit brut de l'action du chlorure de nitrosyle sur le phényl-1 heptène-1 a été aussi hydrogéné sous pression en présence de nickel de Raney. Le rendement en chlorhydrate d'amine est identique à celui obtenu en partant du nitrosochlorure pur.

Dans le tableau ci-après, nous donnons les rendements en amines, calculés à partir de l'hydrocarbure non saturé de départ, et, les rendements en amines, calculés à partir du nitrosochlorure cristallisé engagé.

Produit d'action du chlorure de nitrosyle sur les hydrocarbures éthyléniques suivants	Ni/HCl	Rendt. en amine à partir du nitrosochlorure pur	Rendt. total en amine à partir de l'hydrocarbure éthylénique	% $-OCH_3$
Isobutylène	....	85	51	0,32 0,37
Triméthyléthylène	....	60	29	0,71
Méthyl-2 hexène-1	111/1		20	1,14
Nonène	60/1		27	1,42
Décène	107/1		27	1,28
Dodécène	37/1		8	2,68
Cétène	47/1		8	1,92 Fract. I 3,27 Fract. II
C_8-C_9	8/1		5	2,41
C_{10}-C_{11}	15/1		9	2,66
C_{12}-C_{13}	10/1		2	....
C_{14}-C_{15}	5/1		2	0,872
Styrolène	.....	33		.....
Phényl-1 heptène-1 (l'huile verte obtenue)	.....		18 16	.....
Phényl-1 heptène-1 (le nitrosochlorure pur)	.....	[illegible]	18	.....
Phényl-1 décène-1	104/1		non évalué	0,28
Méthyl-éthyl styrolène	.....	19 43	9 20	 1,83

Dans les parties non-salifiées des liqueurs vertes hydrogénées, nous retrouvons des dérivés chlorés en quantités importantes. Les dérivés azotés sont en quantités moindres, ce qui est normal d'après ce qui a été dit précédemment. Le dosage des groupes méthoxyles montre que les atomes de chlore des dérivés chlorés ont été remplacés par des groupes méthoxyles.

La distillation des parties non-salifiées nous a donné des résidus importants, résineux, que nous n'avons pas examinés.

PARTIE EXPERIMENTALE

Nous avons hydrogéné en présence de nickel de Raney, soit sous pression en chauffant légèrement, soit à pression ordinaire, les nitrosochlorures décrits précédemment. Dans le cas où le nitrosochlorure cristallisé n'a pu être isolé en quantité suffisante, nous avons hydrogéné le mélange vert ou bleu qui résulte de l'action du chlorure de nitrosyle sur l'hydrocarbure éthylénique.

Catalyseur :

Nous sommes partis d'un catalyseur préparé selon les indications de Paul (71) et de Calas (72) à partir d'un alliage de Raney à 50 %. Déjà utilisé par Holbein, il s'est avéré satisfaisant. Il a été préparé de la manière suivante :

L'addition de l'alliage à la soude (à 25 %) s'effectue par petites quantités en attendant chaque fois que l'attaque principale soit terminée. La digestion se fait pendant deux heures au bain-marie à une température inférieure à 80°C. Au bout de ce temps, le dégagement d'hydrogène est terminé et le nickel se rassemble au fond du récipient. Il est ensuite facile de le laver à l'eau jusqu'à neutralité au tournesol. Un double lavage au méthanol entraîne l'eau restante. Nous l'avons alors utilisé aussitôt.

Appareillage :

Pour les hydrogénations sous pression, nous avons employé une bombe en acier inoxydable. Cette bombe possède une tubulure filetée sur laquelle se visse d'une façon hermétique un ajutage servant à l'introduction de l'hydrogène. La température est donnée par un thermomètre placé dans une gaine pénétrant dans l'autoclave. L'agitation s'effectue par un mouvement rapide de va-et-vient.

Mode opératoire :

La substance à hydrogéner est dissoute ou mise en suspension dans du méthanol, puis introduite dans la bombe avec une quantité importante de catalyseur, variable suivant le nitrosochlorure. La bombe fermée est mise sous pression (50 Kg environ), après avoir été purgée d'air. Au bout de 30 à 60 minutes d'agitation, nous chauffons lentement pour atteindre en général une température voisine de 50 ou 60°C. Nous arrêtons l'agitation au bout d'un temps voisin de 4 heures. Après refroidissement de la bombe, nous filtrons la solution de méthanol. Le nickel est attaqué par de l'acide sulfurique (4 N) ou mis en suspension dans de l'eau pour récupérer la matière organique solide qui pourrait s'y trouver. Le filtrat, après un dosage des ions chlorure et nickel, est acidifié par de l'acide chlorhydrique (2 N), puis évaporé.

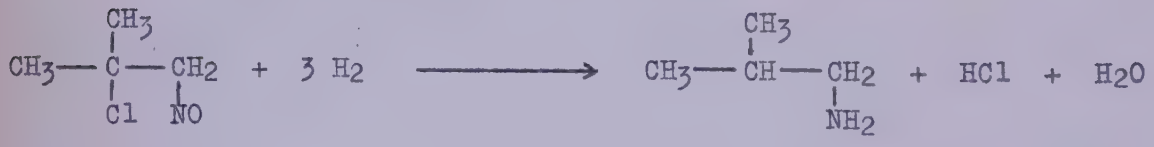
Série aliphatique

1 - Nitrosochlorures de l'isobutylène et du triméthyléthylène.

Ces nitrosochlorures n'ont pas encore été hydrogénés. L'oxime isomère du nitrosochlorure du triméthyléthylène a été réduit en méthyl-2 amino-3 butane par du chlorure stanneux en milieu éthéré saturé d'acide chlorhydrique par Danilov et Oglobine (60).

1) NITROSOCHLORURE DE L'ISOBUTYLENE.

I) HYDROGENATION SOUS PRESSION DU PRODUIT PUR.



Subst	: 6 g
Ni	: 10 g d'alliage
Solvant	: CH_3OH (90 cm^3)
Pression	: 50 Kg
t.	: 50°C
Durée	: (totale : 4 heures (de chauffage : 3 heures

Le nickel traité par l'acide sulfurique dilué ne laisse aucun résidu. Le filtrat incolore, légèrement alcalin au tournesol, est étendu à 250 cm^3 avec du méthanol. Il ne renferme que des traces de cation Ni^{++}.

Dosage de Cl^- dans le filtrat :

Prise : 5 cm^3 (sur 250 cm^3) $AgNO_3$ (0,04 N) = 23,2 cm^3

Cl^- total : 1,65 g

Cl calculé à partir du nitrosochlorure engagé.....: 1,75 g

Le filtrat évaporé donne un résidu blanc de chlorhydrate d'isobutylamine : ..... 4,6 g
Calculé d'après le dosage de Cl^- : ..... 5,1 g
Calculé d'après le nitrosochlorure engagé : ..... 5,4 g

Rendement à partir du nitrosochlorure engagé : 85 %

Le résidu est **reprécipité** de l'alcool par de l'éther en un produit blanc hygroscopique.

Fusion : 163-166°C. Il commence à se contracter vers 100°C
(La littérature indique 168°C) (37)

Analyse :

Dosage du chlorure :

Subst.: 0,0900 g $AgNO_3$ (0,04 N.) = 22,45 cm^3 soit 35,3 % Cl

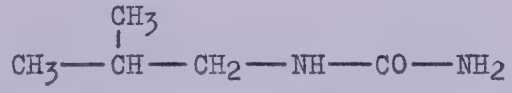
Dosage de l'azote :

Subst.: 0,0517 g H_2SO_4 (0,1 N) = 5,1 cm^3 soit 13,8 % N.

Calculé pour $C_4H_9NH_2,HCl$ { 12,79 % N / 32,37 % Cl

$\frac{\text{Nb. atome Cl}}{\text{Nb. atome N}} = 1$

Ce produit est bien du chlorhydrate d'isobutylamine souillé d'impuretés. Pour l'identifier, nous préparons l'isobutylurée au moyen du cyanate de sodium.



Elle fond à 141,5-142°C, après quatre cristallisations dans l'acétone. Littérature : 141,5°C (73).

Analyse :

Dosage de l'azote : (Kjeldahl)

Subst.: 0,0475 g H_2SO_4 (0,1 N) = 8,15 cm^3 soit 24,0 % N

Calculé pour $C_5H_{12}ON_2$: 24,1 %

- D'autres essais encore ont été faits sous pression. En particulier, nous avons tenté de remplacer le méthanol par du dioxane pour éviter la substitution de l'atome de chlore par le groupe méthoxyle. Les rendements ont été plus faibles.

Nous avons groupé quelques résultats dans le tableau suivant :

Essai	Nitroso-chlorure en g.	solvant (en cm³)	t maximum en °C	durée en heures	Cl^- dans le filtrat en g.	Chlorhydrate en g.	Rendt. %
1	6	CH_3OH (90)	55	4	1,65	4,4	85,5(1)
2	10	CH_3OH (120)	56	3 1/2	2,48	7,9	85 (1)
3	3	CH_3OH (60)	ordi-naire	2	0,44		50 (2)
4	3	dioxane (60)	ordi-naire	2	0,047		5,4(2)
5	3	dioxane (70)	59	3 1/2	0,182		20,8(2)

(1) : Rendement calculé à partir du nitrosochlorure engagé et du résidu obtenu

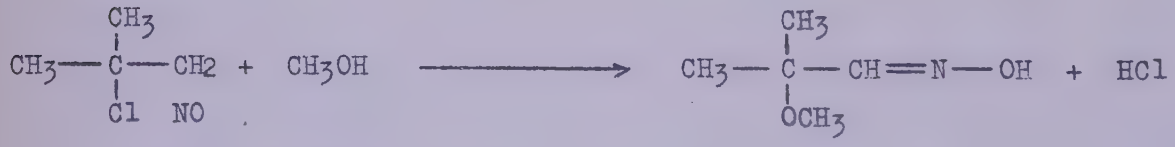
(2) : Rendement calculé à partir du chlore du nitrosochlorure engagé et du Cl^- trouvé dans le filtrat.

Dosage des groupements $-OCH_3$ dans les chlorhydrates d'isobutylamine obtenus au cours des essais 1 et 2.

1) Subst.: 0,0664 g $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) = 0,42 cm³ soit 0,32 % $-OCH_3$

2) Subst.: 0,1150 g $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) = 0,83 cm³ soit 0,37 % $-OCH_3$

II) ACTION DE L'ALCOOL METHYLIQUE SUR LE NITROSOCHLORURE.



Nous utilisons du méthanol distillé employé habituellement pour l'hydrogénation du nitrosochlorure. Le nitrosochlorure engagé a été cristallisé dans le benzène (F = 103-104°C).

La méthode consiste à dissoudre le nitrosochlorure dans le méthanol. Nous laissons à la température ordinaire ou portons à une température déterminée pendant un temps variable. Nous neutralisons l'acide chlorhydrique libéré par de la soude.

Dans la dernière colonne du tableau qui suit, nous indiquons le pourcentage de substance transformée en dérivé méthoxylé, calculé à partir de la quantité de soude trouvée.

Nitrosochlorure en g.	CH_3CH en cm^3	Temps en heures	Température en °C	NaOH (0,05 N) en cm^3	Rendement en %
0,0824	15	instantanée	ordinaire	0	0
0,5200	30	quelques minutes	,,	3,86	4,55
0,2573	20	6	,,	3,86	8,7
0,3200	20	24	,,	13,2	25
0,2029	15	1	40-50	8,8	26,4
0,1094	15	4	45-50	14,8	83,2
0,1367	15	2	50-55	18,7	84
0,3291	20	1/2	64	38,7	71,5

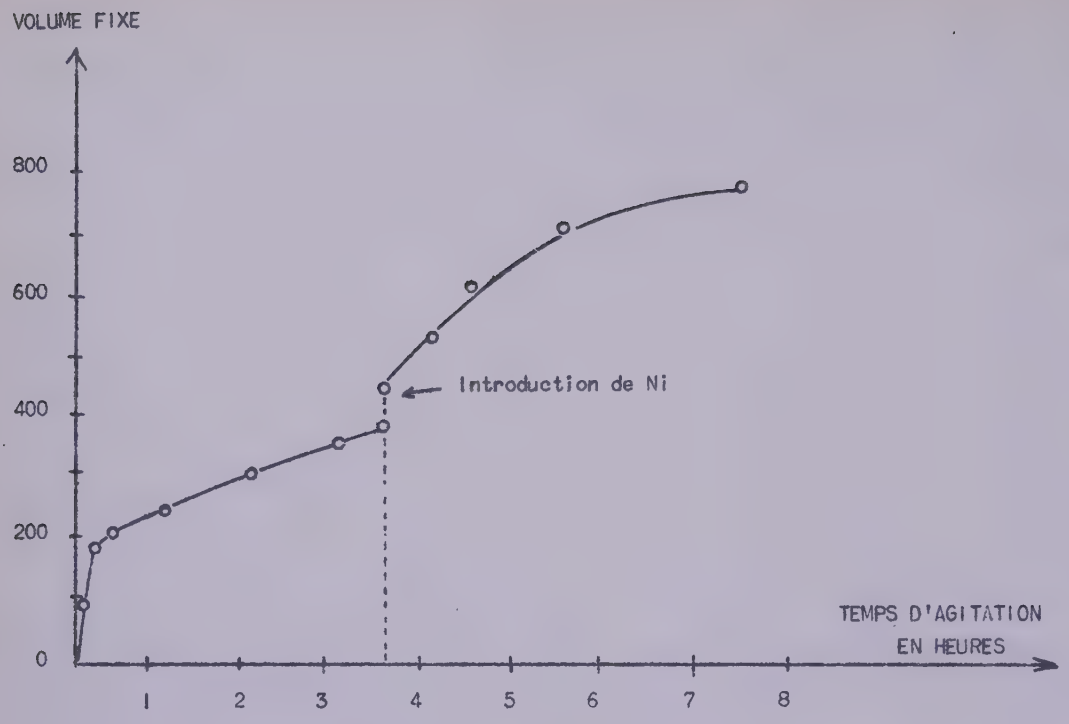
Dès que nous approchons de 50°C, la transformation devient nettement plus importante. Au cours des essais 1 et 2, cités précédemment, l'hydrogénolyse est terminée quand la température atteint 50°C. C'est ce qui explique la faible quantité trouvée en groupements $-OCH_3$.

III) HYDROGENATION A PRESSION ATMOSPHERIQUE DU PRODUIT PUR.

Subst. : 1,5 g
Ni : 4 g d'alliage + 4 g en cours d'opération
Solvant : CH_3OH : 70 cm^3
Durée : 8 heures

Volume fixé ramené aux conditions normales... : 684 cm^3

Volume théorique, calculé d'après le nitrosochlorure engagé..... : 830 cm^3



Le filtrat est neutre au tournesol et contient des Ni^{++} en traces. Le nickel, traité par de l'acide sulfurique dilué, ne laisse aucun résidu.

Dosage du Cl^- dans le filtrat :

Prise 10 cm^3 (sur 250 cm^3) $AgNO_3$ (0,04 N) = 9,6 cm^3

Cl^- trouvé dans le filtrat..... : 0,341 g

Cl calculé d'après la quantité d'H_2 fixé : 0,361 g

Le filtrat laisse 1 g de résidu verdâtre très déliquescent, formé de plaques incolores, qui est du chlorhydrate d'isobutylamine.

F = 160-167°C

Analyse :

Dosage de l'azote : (Kjeldahl)

Subst.: 0,0494 g H_2SO_4 (0,1 N) = 4,37 cm^3 soit 12,40 % N.

Dosage du chlorure :

Subst.: 0,0524 g $AgNO_3$ (0,04 N) = 11,90 cm^3 soit 32,2 % Cl.

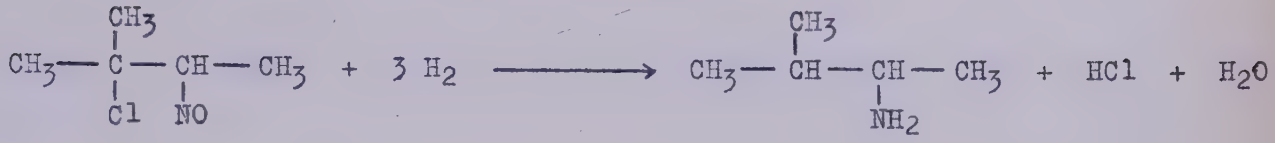
Calculé pour $C_4H_9NH_2,HCl$ (12,78 % N (32,40 % Cl

Chlorhydrate théorique à obtenir d'après le nitrosochlorure engagé : 1,35 g
Chlorhydrate calculé à obtenir d'après l'hydrogène fixé..... : 1,11 g
" " " " le dosage de Cl^-..... 1,05 g
Résidu sec..... 1,00 g

Rendement calculé à partir du nitrosochlorure engagé et du résidu : 74 %

II) NITROSOCHLORURE DU TRIMETHYLETHYLENE.

HYDROGENATION SOUS PRESSION DU PRODUIT PUR.



Subst.	: 5 g (F = 70-71°C)
Ni	: 12 g d'alliage
Solvant	: 90 cm³ de CH_3OH
Pression	: 58 kg
t.	: 60°C
Durée	: (totale : 4 heures (de chauffage : 3 heures

Le nickel attaqué par de l'acide sulfurique dilué ne laisse aucun résidu. Le filtrat est légèrement alcalin au tournesol et contient peu d'ions Ni^{++}.

Dosage de Cl^- dans le filtrat.

Prise : 5 cm³ (sur 100 cm³) $AgNO_3$ (0,04 N) = 29,15 cm³

Cl^- correspondant..... : 0,832 g

Cl calculé à partir du nitrosochlorure engagé : 1,310 g

L'évaporation du filtrat vert-bleu fournit 2,8 g de chlorhydrate

Calculé d'après le dosage de chlorure..... : 2,9 g

Calculé d'après la quantité de nitrosochlorure introduit : 4,6 g

soit un rendement (à partir du nitrosochlorure) de : 60 %.

Analyse :

Dosage de l'azote : (Kjeldahl)

Subst. : 0,0856 g H_2SO_4 (0,1 N) = 7,03 cm³ soit 11,28 % N.

Dosage du Cl^- :

Subst.: 0,0825 g $AgNO_3$ (0,04 N) = 17,4 cm³ soit 29 % Cl.

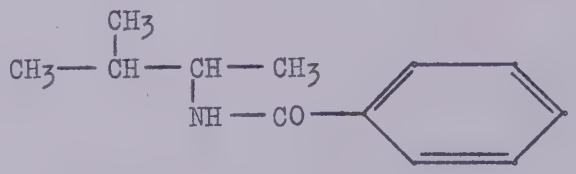
Calculé pour $C_5H_{13}N,HCl$ { 11,33 % N. / 28,8 % Cl.

Dosage du groupe méthoxyle : (Zeisel-Viebocck)

Subst.: 0,1480 g $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) = 2,03 cm^3 soit 0,71 % $-OCH_3$

Ce résidu est repris par de l'eau. Nous extrayons à l'éther. L'évaporation de la couche aqueuse donne un nouveau résidu (2,3 g) qui fond de 120 à 180°C, en se ramollissant à partir de 100°C. Reprécipité de l'alcool par de l'éther, il donne une substance blanche duveteuse.

Dérivé benzoylé :



0,5 g de chlorhydrate obtenu est traité, selon la méthode de Schotten-Baumann (56), par le chlorure de benzoyle. Nous récupérons une huile qui, mise sur une assiette poreuse, donne une poudre blanche (0,4 g) F = 68-70°C.

Analyse :

Dosage de l'azote : (Kjeldahl)

Subst.: 0,0481 g H_2SO_4 (0,1 N) = 2,63 cm^3 soit 7,65 % N.

Calculé pour $C_{12}H_{17}ON$: 7,33 % N.

Nous avons donc bien obtenu le chlorhydrate de l'amino-2 méthyl-2 butane.

-=-=-=-=-=-=-=-

2 - Nitrosochlorures aliphatiques ayant 8 atomes de carbone et plus

Nous avons soumis à l'hydrogénation la solution bleue ou verte obtenue par action du chlorure de nitrosyle sur les hydrocarbures éthyléniques.

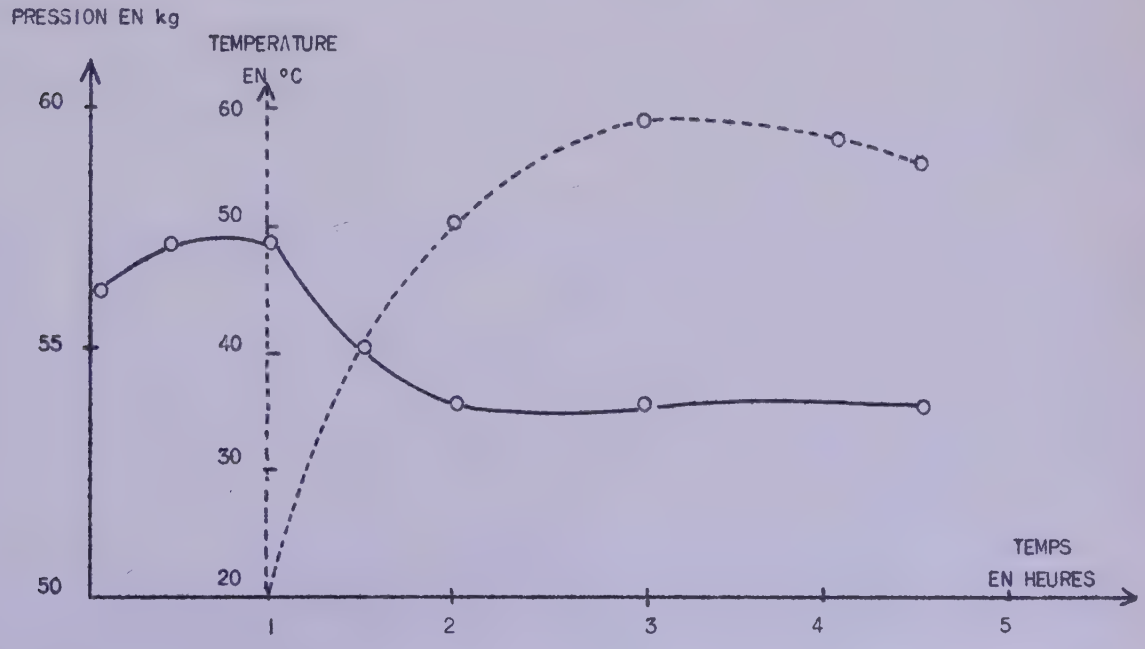
I) ETHYL-2 HEXENE-1.

I) HYDROGENATION SOUS PRESSION.

$$C_8H_{16}NOCl + 3\,H_2 \longrightarrow C_8H_{17}NH_2 + HCl + H_2O$$

Subst.	: 10,5 g de liqueur verte obtenue par l'action de 3,9 g de NOCl sur 6,8 g de carbure
Ni	: 12 g d'alliage
Solvant	: 80 cm³ de méthanol
Pression	: 55 kg
t.	: 59°C
Durée	: (totale : 4 heures 30 (de chauffage : 3 heures 30
Volume de la bombe : 195 cm³	

Nous représentons graphiquement les pressions et les températures observées en fonction du temps. Il est facile de suivre la marche de l'hydrogénation.



Le filtrat jaune clair brunit à l'air et est très légèrement alcalin. Il renferme des ions Ni^{++}.

Analyse du Cl^- dans le filtrat :

Prise : 5 cm3 (sur 100 cm3) $AgNO_3$ (0,04 N) = 47,7 cm3

Cl^- correspondant : 1,355 g

Cl^- calculé d'après NOCl engagé : 2,115 g

Le filtrat alcoolique évaporé laisse un résidu vert huileux (4,2 g)

Le méthanol récupéré, additionné d'eau, donne un trouble blanc extrait à l'éther. L'éther, séché sur du sulfate de sodium et évaporé, laisse un peu de liquide jaune qui donne nettement une coloration violette avec le réactif de Schiff, d'où présence de groupements -CHO. Nous n'avons pas pu isoler la phénylhydrazone correspondante.

Nous avons groupé les résultats obtenus dans le tableau suivant :

Essai	Hydrocarbure engagé en g	NOCl engagé en g	Subst. hydrogénée en g	t en °C	CH_3OH en cm3	Durée en heures	Cl^- filtrat	Cl^- de NOCl engagé
1	6,8	3,9	10,5	59	80	4	1,54	2,15
2	13,3	7,4	19,5	58	80	4	2,1	4,0
3	6,8	3,9	10,5	59	80	4 1/2	1,36	2,15
4	6,4	3,5	9,5	57	80	4 1/2	1,29	1,90
5	6,8	3,9	9,5	70	80	4 1/2	1,26	2,15
6	6,4	3,4	9,5	58	60	4	1,07	1,84

II) OBTENTION DE L'AMINE.

Tous les résidus verts sont réunis (28,5 g). Nous ajoutons 150 cm3 d'eau. Dans le mélange trouble et jaune, nous extrayons à l'éther (3 fois 50 cm3).

La couche aqueuse, évaporée à sec, est traitée par 100 cm3 de soude à 10 %. Nous reprenons par de l'éther la couche huileuse supérieure, jaune brune formée. Le peu d'hydroxyde de nickel présent n'est pas gênant. La couche éthérée est séchée sur du sulfate de sodium. Après élimination de l'éther, nous distillons le résidu (21,3 g).

fract. I E = 22-149°C 4,2 g
fract. II E = 149-162°C 0,6 g
fract. III E = 162-166°C 6,1 g
fract. IV E = 166-174°C 4 g
Résidu brun : 4,5 g.

Pendant la distillation le mélange brunit et il se dégage des fumées blanches.

Analyse de la fraction III :

$n_D^{17} = 1,4303$ $d_4^{17} = 0,791$

RM observée = 42,2 RM (calculée pour $C_8H_{17}NH_2$) = 42,56

Dosage de l'azote : (Kjeldahl)

Subst.: 0,9860 g H_2SO_4 (0,1 N) = 7,45 cm^3 soit 10,57 % N.

Calculé pour $C_8H_{17}NH_2$: 10,84 % N.

- Par acidimétrie, nous trouvons 97 % d'amine libre dans le mélange. (fract. III)

Dosage du groupe méthoxyle : (Zeisel-Viebocck)

Subst.: 0,1900 g $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) = 4,2 cm^3 soit 1,14 % $-OCH_3$

Analyse de la fraction IV :

$n_D^{17} = 1,4312$ $d_4^{17} = 0,798$

RM observée = 41,8 RM calculée = 42,56

Dosage de l'azote :(Kjeldahl)

Subst.: 0,0722 g H_2SO_4 (0,1 N) = 5,45 cm^3 soit 10,60 % N.

Calculé pour $C_8H_{17}NH_2$: 10,84 % N.

- Par acidimétrie, nous trouvons 96 % d'amine libre dans le mélange (fract. IV)

Dosage du groupe méthoxyle : Zeisel-Viebocck

Subst.: 0,1418 g $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) = 6,45 cm^3 soit 2,35 % $-OCH_3$

Données de la littérature pour la 2-éthyl hexylamine (74) :

$n_D^{25} = 1,4286$ $d_4^{25} = 0,7844$ $E_{90\ mm} = 98\text{-}99°C$

III) ETUDE DES PARTIES NON SALIFIEES.

L'éther d'extraction, des résidus d'hydrogénation additionné d'eau, est séché sur du sulfate de sodium et éliminé. Le résidu jaune-brun est distillé :

fract.I	70-167°C	jaune	1,7 g
fract.II	167-168°C	jaune orange	0,8 g
fract.III	168-174°C	rouge brun	0,3 g

Pendant la distillation nous observons un départ de fumées.

Analyse de la fréction II :

Dosage du chlore :(Parr)

Subst.: 0,0511 g $AgNO_3$ (0,04 N) = 1,38 cm^3 soit 3,82 % Cl

Dosage de l'azote : (Kjeldahl)

Subst.: 0,0755 g H_2SO_4 (0,1 N) = 0,33 cm^3 soit 0,61 % N.

Dosage de l'azote : (Kjeldahl, après réduction en tube scellé)

Subst.: 0,0555 g H_2SO_4 (0,1 N) = 0,44 cm^3 soit 1,06 % N.

II) NONENE.

I) HYDROGENATION SOUS PRESSION.

$$C_9H_{18}NOCl + 3\ H_2 \longrightarrow C_9H_{19}NH_2 + HCl + H_2O$$

Les hydrogénations sont faites dans une bombe de 195 cm^3 en présence de nickel de Raney, obtenu à partir de 12 g d'alliage, sous une pression moyenne de 50 kg. L'huile verte est dissoute dans du méthanol. Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau suivant :

Essai	Hydrocarbure engagé en g	NOCl engagé en g	Subst. hydrogénée en g	t en °C	Solvant en cm^3	Durée en heures	Cl^- dans le filtrat en g	Cl^- de NOCl en g
1	5	2,9	7,5	50	80	3 1/2	1,06	1,57
2	5	2,8	7,0	50	70	5	0,96	1,52
3	5	3	7,7	75	70	3	0,90	1,62

Les filtrats sont jaune-vert brun, d'odeur agréable et neutres au tournesol. Il contiennent des ions Ni^{++}.

Après dosage du Cl^- et acidification par de l'acide chlorhydrique (2 N), le méthanol est éliminé. Le méthanol récupéré, additionné d'eau, est trouble. Ce trouble, extrait à l'éther, est jaunâtre, d'odeur agréable. Il donne avec le réactif de Schiff une coloration violette. Nous n'avons pas pu obtenir une phénylhydrazone, afin d'isoler l'aldéhyde.

Les résidus verts, récupérés, après élimination du méthanol, sont additionnés d'eau. Une faible partie huileuse insoluble est extraite à l'éther. Nous évaporons l'eau (résidus pâteux : 11,7 g).

II) OBTENTION DE L'AMINE.

Les résidus précédents sont traités par 100 cm³ de soude à 10 %. Après agitation, deux couches se séparent. La couche supérieure est brune. Nous percevons une forte odeur aminée. Le papier de tournesol bleuit. Nous extrayons à l'éther (3 fois 75 cm³). Après séchage sur du sulfate de sodium, nous éliminons l'éther et distillons l'amine à pression ordinaire.

fract.I	E = 35-37,5°C	6,0 g (de l'éther)
fract.II	E = 37,5-176°C	1,1 g
fract.III	E = 176-186°C	3,6 g
fract.IV	E = 186-196°C	1,0 g
résidu (orangé-brun)		1,3 g

Tout au long de la distillation des fumées se dégagent.

Analyse de la fraction III.

$n_D^{18} = 1,4342$ $d_4^{18} = 0,813$

RM observée = 45,79 RM (calculée pour $C_9H_{19}NH_2$) = 46,18

Dosage de l'azote : (Kjeldahl)

Subst.: 0,1204 g H_2SO_4 (0,1 N) = 8,1 cm³ soit 9,42 % N.

Calculé pour $C_9H_{19}NH_2$: 9,78 %

- Par acidimétrie, nous trouvons 97 % d'amine libre dans le mélange (fract.III).

Dosage du groupe méthoxyle : (Zeisel-Viebоeck)

Subst.: 0,2151 g $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) = 5,8 cm³ soit 1,42 % $-OCH_3$

- Par acidimétrie, nous trouvons 93 % d'amine libre dans le mélange (fract.IV).

Littérature : E_{760} = 202,2°C (70)

III) PARTIES NON SALIFIEES.

La phase éthérée d'extraction dans les résidus d'hydrogénation est séchée sur du sulfate de sodium, puis l'éther est éliminé.

Analyse dans le résidu :

Dosage de l'azote : (Kjeldahl)

Subst.: 0,0667 g H_2SO_4 (0,1 N) = 0,72 cm³ soit 1,51 % N.

Dosage de l'azote : (Réduction par HI, puis Kjeldahl)

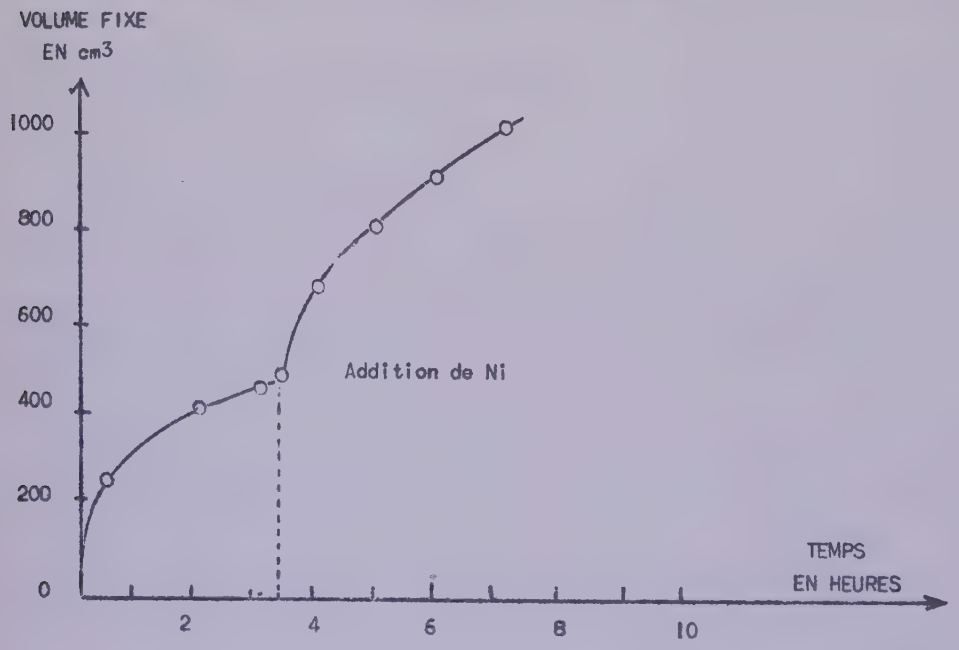
Subst.: 0,0778 g H_2SO_4 (0,1 N) = 1,21 cm³ soit 2,18 % N.

IV) HYDROGENATION SOUS PRESSION ATMOSPHERIQUE.

Subst.	: 6,5 g d'huile verte obtenue à partir de 4,7 g d'hydrocarbure et de 2,9 g de NOCl
Ni	: 5 g d'alliage (puis 5 g en cours d'opération).
Solvant	: 50 cm^3 de CH_3OH (puis 30 cm^3 en cours d'opération).
Durée	: 10 heures 30.

Volume fixé ramené aux conditions normales..... 955 cm^3

Volume théorique calculé d'après l'hydrocarbure engagé en admettant que la réaction d'addition soit totale.... 2500 cm^3



Le filtrat contient des ions Ni^{++} en abondance.

Dosage du Cl^- dans le filtrat :

Prise : 5 cm^3 (sur 100 cm^3) $AgNO_3$ (0,04 N) = 26,9 cm^3

Cl^- correspondant..... : 0,765 g

Cl calculé à partir de l'hydrogène fixé..... : 0,505 g

Rendement de l'hydrogénation :
(calculé d'après le volume fixé d'hydrogène et l'hydrocarbure engagé) = 38 %

III) DECENE.

I) HYDROGENATION SOUS PRESSION.

$$C_{10}H_{20}NOCl + 3\,H_2 \longrightarrow C_{10}H_{21}NH_2 + HCl + H_2O$$

Subst. : 13,5 g provenant de 10 g d'hydrocarbure et de 4,3 g de NOCl
Ni : 15 g d'alliage
Solvant : 100 cm^3 de méthanol
Pression : 50 kg
t. : 50°C
Durée : totale : 4 heures ; de chauffage : 3 heures

Le filtrat neutre au tournesol contient un peu d'ions Ni^{++}.

Dosage de Cl^- dans le filtrat :

Prise : 5 cm^3 (sur 250 cm^3) $AgNO_3$ (0,04 N) = 24,2 cm^3

Cl^- correspondant..... : 1,72 g

Cl^- d'après NOCl engagé : 2,33 g

Le filtrat, après acidification, est évaporé. Le résidu est vert huileux.

Le tableau ci-après groupe les résultats obtenus :

Essai	Hydrocarbure engagé en g.	NOCl engagé en g	Subst. hydrogénée en g.	t en °C	Solvant en cm^3	Durée en heures	Cl^- dans le filtrat en g.	Cl^- de NOCl en g
1	10	4,3	13,5	59	100	4 1/2	1,52	2,33
2	9,8	4,3	13	51	100	4	1,72	2,33
3	11	5	15	50	100	4	1,91	2,71
4	10	4,4	13,7	55	100	4	1,72	2,42

Les résidus verts sont additionnés d'eau (poids résidus : 32,5 g). Le mélange est orangé surmonté d'une couche huileuse rouge-brun. Nous extrayons à l'éther.

II) OBTENTION DE L'AMINE.:

Après évaporation de l'eau, le résidu vert est traité par 100 cm³ de soude à 10 %. La couche supérieure brune est extraite à l'éther; ce dernier séché sur du sulfate de sodium est évaporé. Nous distillons l'amine à pression ordinaire.

fract.I	E = 24-200°C	2,5 g
fract.II	E = 200-204°C	2,2 g
fract.III	E = 204-210°C	9,0 g
fract.IV	E = 210-219°C	3,0 g
résidu rouge-brun.....		3,0 g

Examen de la fraction III :

$n_D^{22} = 1,4342$ $\qquad$ $d_4^{22} = 0,802$

RM observée = 51,0 $\qquad$ RM (calculée pour $C_{10}H_{21}NH_2$) = 51,8

Dosage de l'azote : (Kjeldahl)

Subst.: 0,0650 g H_2SO_4 (0,1 N) = 4,10 cm³ soit 8,88 % N.

Calculé pour $C_{10}H_{21}NH_2$: 8,92 % N.

- Par acidimétrie, nous trouvons 86,7 % d'amine libre dans le mélange.

Dosage du groupe méthoxyle : (Zeisel-Viebocck)

Subst.: 0,1456 g $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) = 3,6 cm³ soit 1,28 % $-OCH_3$

Littérature : E_{760} = 220,5°C (70)

Signalons que d'autres essais nous ont donné 13,4 g de produits aminés à partir de 33,9 g d'hydrocarbure, soit un rendement de 35 %.

III) ETUDE DES PARTIES NON SALIFIEES.

Le résidu orangé (3,3 g) obtenu après élimination de l'éther est distillé sous vide.

fract.I	E_{19} = 85-108°C	0,7 g
fract.II	E_{19} = 108-126°C	0,9 g
	résidu noir :	1,5 g

Analyse de la fraction II :

Dosage du chlore : (Parr)

Subst.: 0,0567 g $AgNO_3$ (0,04 N) = 2,16 cm³ soit 5,41 % Cl.

Dosage de l'azote :(Kjeldahl)

Subst.: 0,0797 H_2SO_4 (0,1 N) = 0,53 cm³ soit 0,92 % N.

Dosage de l'azote : (réduction par HI, puis Kjeldahl)

Subst.: 0,0671 g H_2SO_4 (0,1 N) = 0,48 cm^3 soit 1,00 % N.

IV) DODECENE :

I) HYDROGENATION SOUS PRESSION.

$$C_{12}H_{24}NOCl + 3\ H_2 \longrightarrow C_{12}H_{25}NH_2 + HCl + H_2O$$

Les essais sont faits dans une bombe de 1480 cm^3. Nous n'avons pas pu suivre la fixation d'hydrogène au cours de l'opération. Nous utilisons du nickel préparé à partir de 12 g d'alliage. Les résultats sont groupés dans le tableau suivant :

Essai	Hydrocarbure engagé	NOCl engagé	Subst. hydrogénée	Solvant en cm^3	t en °C	Durée	Cl^- dans le filtrat	Cl^- de NOCl
1	7	2,2	7,4	200	68	4 1/3	0,49	1,19
2	7	2,3	7,8	170	55	4	0,49	1,25
3	7	2,4	7,8	200	58	4	0,49	1,3

Les filtrats sont neutres au tournesol et contiennent des ions Ni^{++} en abondance. Après acidification, les filtrats sont évaporés en partie. Nous extrayons la partie huileuse surnageant à l'heptane, car le chlorhydrate de dodécylamine ne se comporte plus comme un électrolyte simple.

Nous évaporons à sec la partie alcoolique. En reprenant par du chloroforme dans lequel le chlorhydrate est soluble, nous récupérons 0,6 g de chlorure de nickel insoluble, jaune déliquescent.

II) OBTENTION DE L'AMINE :

Après élimination du chloroforme, le résidu est dissous dans la ligroïne à chaud. Par refroidissement, nous récupérons 0,7 g d'un précipité incolore qui, après recristallisation dans un mélange ($CHCl_3$ + ligroïne) fond à 144,5-155°C en se décomposant (35 g).

Analyse :

Dosage du chlorure :

Subst.: 0,0375 g $AgNO_3$ (0,04 N) = 3,9 cm^3 soit 14,52 % Cl

Dosage de l'azote : (Kjeldahl)

Subst.: 0,0428 g H_2SO_4 (0,1 N) = 1,73 cm^3 soit 5,66 % N

$$\frac{\text{Nb atome N}}{\text{Nb atome Cl}} = 1,01$$

Cette substance ne possède pas de groupement $-OCH_3$. Le chlorhydrate de dodécylamine fond à 185-187°C (69)

Calculé pour $C_{12}H_{25}NH_2,HCl$ { 6,32 % N. / 16,0 % Cl

Après évaporation de la ligroïne, le résidu jaune-brun est traité par de la soude. Nous extrayons à l'éther et distillons l'amine, après séchage sur de la potasse solide et élimination de l'éther.

fract.I	E_{15} = 21-133°C	0,25 g
fract.II	E_{15} = 133-140°C	0,9 g
Littérature	E_{16} = 135,2°C (70)	

Examen de la fraction II.

(cette substance est en partie solide)

Dosage de l'azote : (Kjeldahl)

Subst.: 0,0743 g H_2SO_4 (0,1 N) = 3,27 cm^3 soit 6,16 % N

Calculé pour $C_{12}H_{25}NH_2$: 7,57 % N.

- Par acidimétrie, nous trouvons 79 % d'amine libre dans le mélange.

Dosage du groupe méthoxyle : (Zeisel-Vieboeck)

Subst.: 0,330 g $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) = 1,71 cm^3 soit 2,68 % $-OCH_3$

V) HEXADECENE.

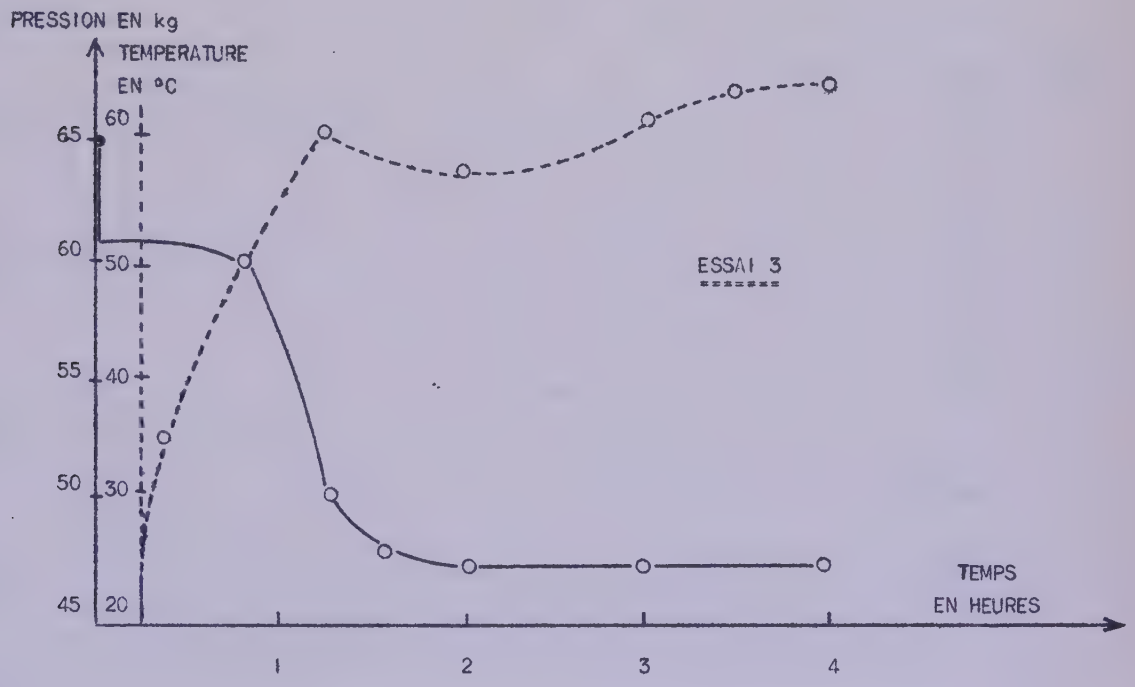
I) HYDROGENATION SOUS PRESSION :

$$C_{16}H_{32}NOCl + 3\,H_2 \longrightarrow C_{16}H_{33}NH_2 + HCl + H_2O$$

Les essais sont faits sous 50 kg de pression moyenne dans une bombe de 195 cm^3 en présence de Nickel de Raney (à partir de 12 g d'alliage, sauf pour l'essai 3 : 25 g). Dans l'essai 1, il reste un peu d'hexane de l'opération précédente. Le rendement est plus faible, si nous nous en tenons

à la quantité d'ions Cl^- dans les filtrats. Les résultats des essais sont groupés dans le tableau ci-après :

Essai	Hydrocarbure engagé en g.	NOCl engagé en g.	Subst. engagée dans l'hydrogénation en g.	Solvant en cm^3	t en °C	Durée en heures	Cl^- dans le filtrat en g.	Cl^- de NOCl en g.
1	10	2,9	...	120	70	4 1/3	0,71	1,57
2	9,5	2,8	11,6	110	69	4 1/2	1,03	1,52
3	17	5,2	19,1	120	64	4 1/2	1,67	2,82



Il se produit un dégagement gazeux dans la partie alcoolique à la sortie de la bombe. Du nickel reste collé à la bombe; il est enrobé d'huile épaisse, soluble dans le benzène et les hydrocarbures saturés, insoluble dans l'alcool. Le filtrat jaune-vert contient des ions Ni^{++} en abondance.

II) OBTENTION DE L'AMINE.

Après acidification et élimination du méthanol, le résidu est additionné d'eau. Un essai d'entraînement à la vapeur d'eau des parties non salifiées est arrêté par la présence de mousses abondantes. Nous extrayons à l'éther et laissons décanter une nuit pour séparer les deux couches.

La couche aqueuse est neutralisée par environ 25 cm³ de soude (2 N), il se forme un précipité gélatineux gonflé d'eau. Nous extrayons à l'éther et, après séchage sur de la potasse, éliminons le solvant. L'amine est distillée :

fract.I E_5 = 125-153°C 1,5 g en partie solide

fract.II E_5 = 153-165°C 2,0 g

résidu brun important.

Littérature E_4 = 157,6°C

Pendant la distillation, d'abondantes fumées blanches se dégagent. Le résidu, après traitement à la soude et extraction au tétrachlorure de carbone, est distillé.

E_5 = 250-300°C 3,0 g (boue brune)

Il donne aussi d'abondantes fumées blanches réagissant avec la potasse du flacon de garde.

Analyse de la fraction I :

Dosage de l'azote : (Kjeldahl)

Subst.: 0,111 g H_2SO_4 (0,1 N) = 2,95 cm³ soit 3,72 % N.

Calculé pour $C_{16}H_{33}NH_2$: 5,8 % N.

- Par acidimétrie, nous trouvons 59,5 % d'amine libre dans le mélange (fract.I).

Dosage du groupe méthoxyle : (Zeisel-Vieboeck)

Subst.: 0,0613 g $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) = 2,28 cm³ soit 1,92 % $-OCH_3$

Analyse de la fraction II :

Dosage de l'azote : (Kjeldahl)

Subst.: 0,0592 g H_2SO_4 (0,1 N) = 2,16 cm³ soit 5,10 % N.

Calculé pour $C_{16}H_{33}NH_2$: 5,8 % N.

- Par acidimétrie, nous trouvons 78 % d'amine libre dans le mélange (fract.II).

Dosage du groupe méthoxyle : (Zeisel-Vieboeck)

Subst. 0,0631 g Na2S2O3 (0,1 N) = 4,0 cm³ soit 3,27 % $-OCH_3$

Remarque :

Pour ces deux hydrogénations, les parties non salifiées n'ont pas été examinées

3 - Nitrosochlorures des mélanges d'hydrocarbures

Nous avons soumis à l'hydrogénation les mélanges obtenus par l'action du chlorure de nitrosyle sur les mélanges d'hydrocarbures. Nous nous sommes heurtés à de nombreuses difficultés, lorsqu'il s'est agi d'isoler l'amine du filtrat, surtout avec les mélanges d'hydrocarbures en C_{12}-C_{13} et C_{14}-C_{15}, car les chlorhydrates de ces amines sont émulsionnés dans les parties non salifiées.

I) NITROSOCHLORURES DES HYDROCARBURES EN C_8-C_9.

I) HYDROGENATION SOUS PRESSION.

Les résultats de trois essais, effectués dans une bombe de 195 cm^3 sous 50 kg dans 100 cm^3 de méthanol et en présence de nickel (à partir de 15 g d'alliage) sont donnés dans le tableau suivant :

Essai	Carbures engagés en g.	NOCl engagé en g	Subst. hydrogénée en g.	t en °C	Durée en heures	Cl^- dans le filtrat en g.	Cl^- de NOCl en g
1	14	6,5	19	52	3 1/2	1,86	3,52
2	14	6,5	19	63	3 3/4	1,93	3,52
3	14	5,7	18	62	3 1/2	....	3,09

Les filtrats jaune-brun contiennent des ions Ni^{++}. Après acidification, le méthanol est évaporé. Quelques gouttes non miscibles à l'alcool passent au début. Au résidu, 100 cm^3, nous ajoutons de l'éther (300 cm^3). Après avoir chauffé à reflux pendant une heure, une partie incolore reste insoluble, nous filtrons et recueillons 1,5 g de précipité qui se subliment à chaud.

Analyse :

Dosage de l'azote : (Kjeldahl)

Subst.: 0,0507 g H_2SO_4 (0,1 N) = 8,0 cm^3 soit 22,1 % N.

Dosage du chlore :

Subst.: 0,0571 g $AgNO_3$ (0,04 N) = 24,55 cm^3 soit 61,0 % Cl.

Calculé pour NH_4Cl { 26,1 % N. / 67 % Cl.

Ce précipité est en grande partie du chlorure d'ammonium. Après élimination de l'éther, le résidu est additionné de 300 cm^3 d'eau. Nous extrayons à l'éther.

II) OBTENTION DES PARTIES AMINEES.

La phase aqueuse est évaporée. Nous neutralisons par de la soude. Devant la quantité importante d'hydroxyde de nickel formé, nous entraînons la partie aminée à la vapeur d'eau. L'amine est extraite à l'éther. Ce dernier est séché, puis éliminé. L'amine est ensuite distillée.

E_{16} = 78-95°C 3,05 g

Analyse du produit aminé :

d_4^{22} = 0,8519 n_D^{22} = 1,4529

Dosage de l'azote : (Kjeldahl)

Subst.: 0,0727 g H_2SO_4 (0,1 N) = 4,88 cm^3 soit 9,39 % N.

Dosage de l'amine libre :

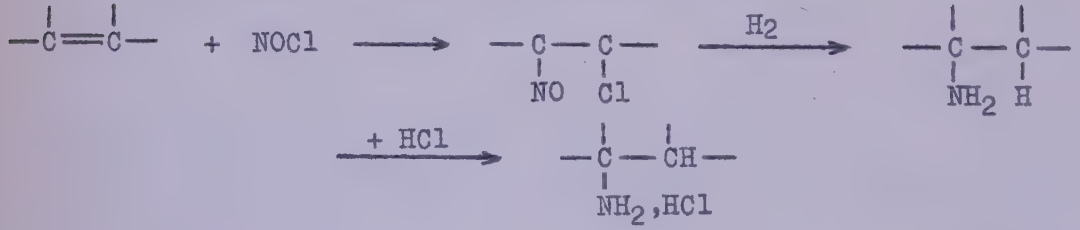
Subst.: 0,0723 g HCl (0,1 N) = 3,81 cm^3
soit : une mole de HCl neutralise 190 g de mélange.

Dosage du groupe méthoxyle :

Subst.: 0,1002 g $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) = 4,67 cm^3 soit 2,41 % $-OCH_3$

III) CALCUL DU RENDEMENT :

Nous sommes partis du schéma suivant :



10.000 cm^3 d'acide chlorhydrique (0,1 N) correspondent à un groupement $-NH_2$ ⟶ une double liaison.

Nous calculons le volume d'acide chlorhydrique nécessaire pour neutraliser la partie aminée obtenue : soit ici 170 cm^3. En prenant 6,5 doubles liaisons au kilo et partant de 42 g d'hydrocarbures, nous aurions du trouver théoriquement : 2730 cm^3, soit un rendement de 5,85 % à partir des doubles liaisons engagées.

IV) ETUDE DES PARTIES NON SALIFIEES.

La couche éthérée d'extraction dans les résidus d'hydrogénation est séchée sur du sulfate de sodium. L'éther est éliminé et le résidu distillé sous vide partiel.

fract.I	E_{18} = 80-100°C	(liquide vert)	1,7 g
fract.II	E_{18} = 100-120°C		1,3 g
résidu noir résineux			0,6 g

Analyse de la fraction I :

n_D^{22} = 1,4417 d_4^{22} = 0,922

Dosage du chlore : (Parr)

Subst.: 0,0529 g $AgNO_3$ (0,04 N) = 4,85 cm³ soit 13,0 % Cl

Dosage de l'azote : (Kjeldahl)

Subst.: 0,0803 g H_2SO_4 (0,1 N) = 0,1 cm³ soit 0,17 % N

Dosage de l'azote : (réduction en tube scellé, puis Kjeldahl)

Subst.: 0,0703 g H_2SO_4 (0,1 N) = 0,2 cm³ soit 0,4 % N

Dosage du groupe méthoxyle : (Zeisel-Vieboeck)

Subst.: 0,1036 g $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) = 5,9 cm³ soit 2,95 % $-OCH_3$

Analyse de la fraction II :

n_D^{22} = 1,4501 d_4^{22} = 0,962

Dosage du chlore : (Parr)

Subst.: 0,0608 g $AgNO_3$ (0,04 N) = 7,3 cm³ soit 17,0 % Cl.

Dosage de l'azote : (Kjeldahl)

Subst. : 0,0569 g H_2SO_4 (0,1 N) = 0,05 cm³ soit 0,12 % N.

Dosage de l'azote : (réduction en tube scellé, puis Kjeldahl)

Subst.: 0,0649 g H_2SO_4 (0,1 N) = 0,85 cm³ soit 1,83 % N.

Dosage du groupe méthoxyle : (Zeisel-Vieboeck)

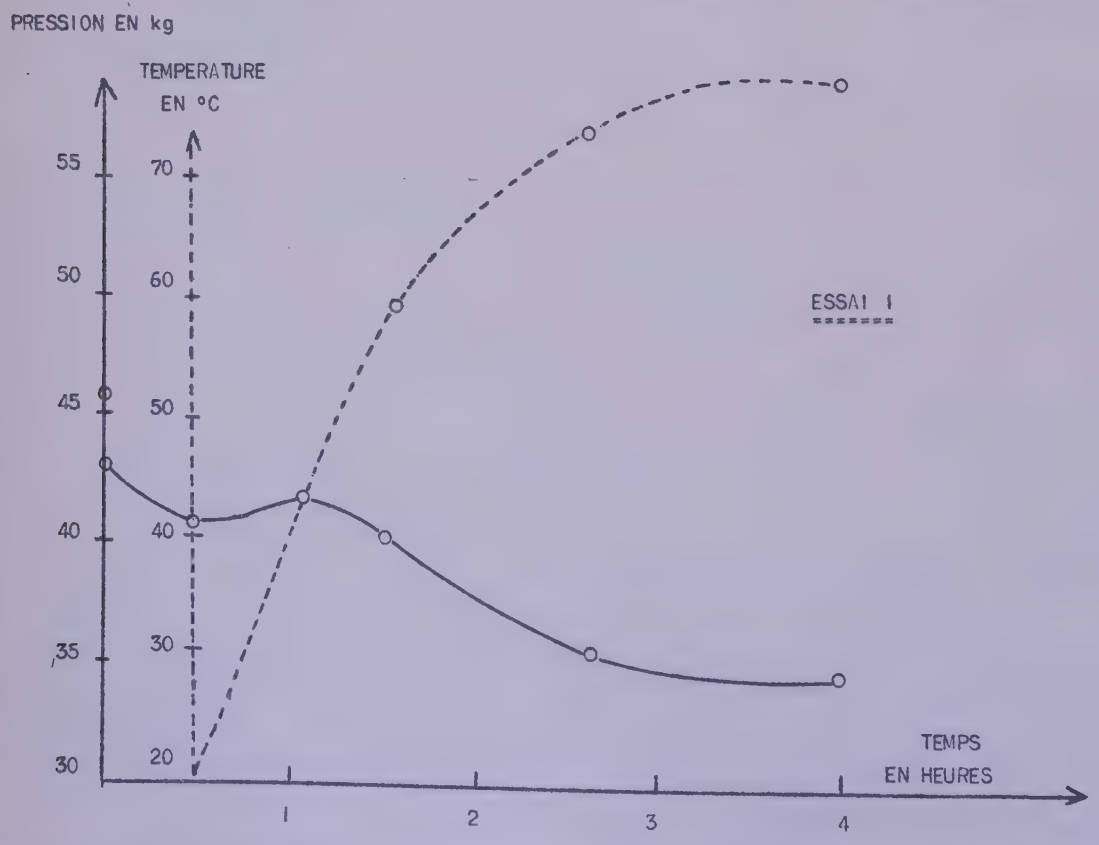
Subst.: 0,0822 $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) = 4,65 cm³ soit 2,93 % $-OCH_3$

II) NITROSOCHLORURES DES HYDROCARBURES EN C10-C11.

Les résultats des essais sont groupés dans le tableau suivant :

Essai	Hydrocarbures engagés en g.	NOCl engagé en g.	Subst. hydrogénée en g.	Durée en heures	t en 0°C	Cl^- dans le filtrat	Cl^- de NOCl en g.
1	16	5,9	20,5	3 1/4	85	1,76	3,20
2	18	6,3	22	3 1/2	64	1,97	3,42
3	15	5,6	19	4	76	1,47	3,04
4	16	5,9	20,2	3 1/3	70	1,77	3,20

Nous utilisons une bombe de 195 cm^3, 50 kg de pression, 50 cm^3 de méthanol et du Ni (à partir de 15 g d'alliage) pour chaque essai.



Les filtrats jaune-brun jaunissent à la lumière. Des taches huileuses surnagent. Le nickel est enrobé de cette huile.

Dosage du Ni^{++} dans le filtrat.

Prise 10 cm^3 de 500 cm^3
Oxime : 0,1233 g
Ni^{++} dans le mélange : 1,25 g.

II) OBTENTION DE L'AMINE :

Le mélange acidifié est évaporé. Le résidu vert-brun est additionné d'eau (300 cm^3). Il se forme une mousse abondante par agitation. Nous extrayons à l'éther.

L'amine est libérée par addition de potasse, une forte odeur d'ammoniac se dégage, nous entraînons à la vapeur d'eau. Après extraction à l'éther, l'amine est distillée.

E_{15} = 95-117°C 5,7 g

Le produit se carbonate rapidement à l'air.

Examen de la partie aminée :

n_D^{20} = 1,4419 d_4^{20} = 0,821

Dosage de l'azote : (Kjeldahl)

Subst.: 0,0624 g H_2SO_4 (0,1 N) = 3,55 cm^3 soit 7,97 % N.

Dosage du groupe méthoxyle : (Zeisel-Viebocck)

Subst.: 0,0866 g $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) = 4,46 cm^3 soit 2,66 % $-OCH_3$

Dosage de l'amine libre :

Subst.: 0,0924 g HCl (0,1 N) = 5,55 cm^3, soit :
une mole HCl neutralise 166 g du mélange.
Rendement (à partir des doubles liaisons engagées) = 9 %.

III) ETUDE DE LA PARTIE NON SALIFIEE :

Après séchage sur du sulfate de sodium et élimination de l'éther, nous distillons le résidu orangé-brun.

fract.I E_{26} = 15°C ⟶ E_{16} = 70°C 1,6 g (2 phases)
fract.II E_{16} = 70-113°C ..... 5 g
fract.III E_{16} = 113-126°C .
résidu noir goudronneux important.

à partir de 113°C, des fumées apparaissent.
I et II sont réunies et distillées à nouveau.

fract.I E_{16} = 83-113°C 2,8 g
fract.II E_{16} = 113-132°C 0,5 g
résidu noir ..... 0,2 g

Analyse de la fraction I.

$n_D^{20} = 1,4328$ $d_4^{15} = 0,828$

Dosage de l'azote : (Réduction par HI, puis Kjeldahl)

Subst.: 0,0687 g H_2SO_4 (0,1 N) = 0,2 cm^3 soit 0,41 % N.

Dosage du chlore : (Parr)

Subst.: 0,0627 g $AgNO_3$ (0,04 N) = 1,95 cm^3 soit 4,42 % Cl.

Dosage du groupe méthoxyle : (Zeisel-Vieboeck)

Subst.: 0,1729 g $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) = 4,67 cm^3 soit 1,40 % $-OCH_3$

Analyse de la fraction II.

$n_D^{20} = 1,4479$ $d_4^{15} = 0,930$

Dosage de l'azote : (Réduction par HI, puis Kjeldahl)

Subst.: 0,1015 g H_2SO_4 (0,1 N) = 0,25 cm^3 soit 0,35 % N

Dosage du chlore : (Parr)

Subst.: 0,0681 g $AgNO_3$ (0,04 N) = 6,95 cm^3 soit 14,5 % Cl

Dosage du groupe méthoxyle : (Zeisel-Vieboeck)

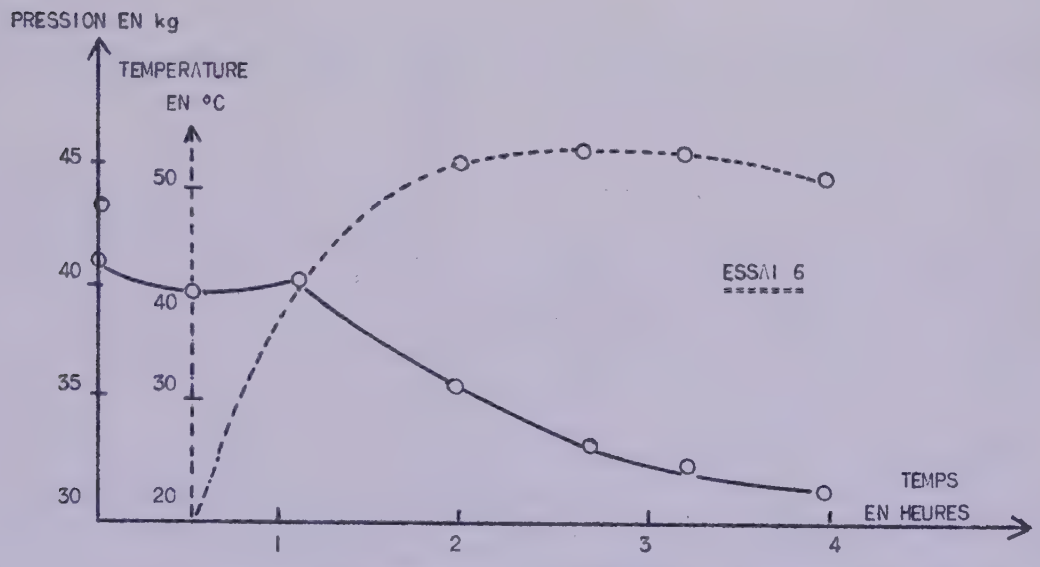
Subst.: 0,0794 g $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) = 2,69 cm^3 soit 1,75 % $-OCH_3$

III) NITROSOCHLORURES DES HYDROCARBURES EN C_{12}-C_{13}

I) HYDROGENATION SOUS PRESSION.

Nous avons opéré sous 50 kg en présence de nickel de Raney (à partir de 15 g d'alliage) dans un mélange de méthanol et d'heptane. L'huile verte hydrogénée n'est pas miscible entièrement avec le méthanol. Au cours de la réduction, il se forme une huile épaisse et brune qui agglomère le catalyseur. Un peu d'heptane solubilise cette huile; comme le montre le tableau suivant, il est préférable que la quantité de méthanol soit supérieure à celle de l'heptane.

Essai	Hydrocarbures engagés en g.	NOCl engagé en g.	Subst. hydrogénée en g.	CH_3OH en cm^3	Heptane en cm^3	Durée en heures	t en °C	Cl^- dans le filtrat en g.	Cl^- de NOCl en g.
1	21	6,6	25,3	40	20	3 1/2	72	2,11	3,58
2	21	6,6	25,3	40	40	4 1/2	107	1,63	3,58
3	23,5	6,8	29	50	40	4	67	1,58	3,69
4	23,5	6,8	27	20	30	3 1/2	65	1,89	3,69
5	22	6,3	26	20	30	4 1/3	71	....	3,42
6	24	7	28	23	30	4	50	1,72	3,8



Le filtrat, constitué par 2 couches, couche supérieure (heptane) rouge-brun et couche inférieure (méthanol) jaune-vert, brunit à l'air. Les solvants sont éliminés après acidification sur bain-marie. (Azéotrope : méthanol-heptane E = 59,1°C).

II) OBTENTION DE L'AMINE.

Au résidu vert huileux brun (137 cm^3), nous ajoutons 400 cm^3 d'eau + 200 cm^3 d'éther, 2 couches se séparent.

1) couche inférieure aqueuse (verte)

Un traitement par NaOH solide (5,5 g) nous permet de récupérer par filtration l'hydroxyde de nickel formé (5,75 g sec en poudre). L'ether n'extrait rien de cette solution.

2) Couche supérieure (rouge-brun)

Additionnée de 250 cm^3 d'eau, il se sépare deux couches.

a - couche supérieure éthérée rouge-brun (voir étude des parties non salifiées)
b - couche inférieure aqueuse.

La couche"b"est traitée par de la soude, nous extrayons à l'éther, la couche supérieure brune formée. Après élimination de l'éther, la distillation est gênée par la présence abondante de mousses. Par action d'acide chlorhydrique dilué, nous repassons au chlorhydrate (14,95 g).

Analyse :

Dosage de l'azote : (Kjeldahl)

Subst.: 0,1752 H_2SO_4 (0,1 N) = 5,25 cm^3 soit 4,2 % N.

Dosage du Cl^- :

Subst.: 0,1468 g $AgNO_3$ (0,04 N) = 12,9 cm^3 soit 12,5 % Cl^-

$\frac{\text{Nb atome N}}{\text{Nb atome Cl}} = 0,85$

Le résidu est traité à nouveau par la soude. Le résidu de la partie éthérée d'extraction est distillé sous vide.

E_{18} = 80-228°C 6,45 g
résidu brun.

C'est un mélange jaune rouge. D'abondantes fumées se dégagent pendant la distillation. Nous redistillons.

fract.I E_{24} = 93-179°C 4,8 g
fract.II E_9 = 190-225°C 1,1 g
résidu brun.

Nouvelle distillation de la fraction I :

fract.I E_{13} = 97-120°C 0,45 g
fract.II E_{13} = 127-160°C 3,70 g

Ce sont des liquides qui se carbonatent rapidement à l'air

Analyse de la fraction I :

$n_D^{21} = 1,4445$ $d_4^{21} = 0,8309$

Dosage de l'azote : (Kjeldahl)

Subst.: 0,0714 g H_2SO_4 (0,1 N) = 2,97 cm^3 soit 5,83 % N.

Dosage de l'amine libre :

Subst.: 0,0775 g HCl (0,1 N) = 3,13 cm^3
soit une mole de HCl neutralise 247 g de mélange.

Rendement : (à partir des doubles liaisons engagées) = 2,8 %
(et de 4,15 g de parties aminées)

III) ETUDE DES PARTIEES ETHEREES.

La couche éthérée "a" est reprise. L'éther est éliminé, puis le mélange rouge est distillé.

fract.I	E_{160} = 23°C ——	E_{22} = 85°C	quelques gouttes
fract.II	E_{21} = 85-120°C		30,5 g
fract.III	E_{21} = 35-80°C		quelques gouttes réunies à la fract.I
fract.IV	E_{8} = 25-110°C		4,8 g
fract.V	E_{8} = 110-250°C		23,5 g
résidu brun goudronneux.			

Nous distillons la fraction II.

fract.II_1	E_{18} = 97-115°C	25,2 g (incolore)
fract.II_2	E_{18} =115-123°C	2,1 g (legt. jaune)
résidu		0,5 g (orangé)

Nous reprenons II_1

fract.II_1(1)	E_{14} = t. inférieure à 92°C	0,3 g
fract.II_1(2)	E_{14} = 92-102°C	18,2 g
fract.II_1(3)	E_{14} = 102-111,5°C	4,7 g
résidu		1,7 g

La fraction V est aussi distillée.

fract.V_1	E_{8} = 80-143°C	12,2 g (jaune vert limpide)
fract.V_2	E_{8} = 143-240°C	3,8 g (jaune-orangé)
fract.V_3	E_{8} = 240-320°C	5,9 g (rouge brun)
résidu brun goudronneux		0,5 g

Nous reprenons V_1.

fract.V_1(1)	E_{16} = 60-114°C	1,3 g
fract.V_1(2)	E_{16} = 114-148°C	9,15 g (jaune limpide)
résidu		0,4 g (rouge brun)

Les fractions V_2 et V_3 sont réunies et distillées.

fract.(1)	E_{2} = 115-204°C	3,3 g (jaune, tendance à se solidifier)
fract.(2)	E_{2} = 204-230°C	2,8 g (orangé)
fract.(3)	E_{2} = 230-292°C	2,1 g (rouge visqueux)

Analyse :

Parmi toutes ces fractions, nous en avons dosé quelques-unes.

Fraction $II_1(2)$

$n_D^{20} = 1,4253$ $d_4^{20} = 0,7610$

Dosage de l'azote : (Réduction en tube scellé, puis Kjeldahl)

Subst.: 0,0563 g H_2SO_4 (0,1 N) = 0,1 cm^3 soit 0,25 % N.

Dosage du chlore : (Parr) - néant -

Dosage du groupe méthoxyle : (Zeisel-Vieboeck)

Subst.: 0,1483 g $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) = 0,42 cm^3 soit 0,14 % $-OCH_3$

Cette fraction est un mélange d'hydrocarbures saturés. Les constantes physiques du dodécane sont :

$n_D^{20} = 1,4204$ $d_4^{20} = 0,751$

Fraction $V_1(2)$.

$n_D^{20} = 1,4427$ $d_4^{20} = 0,850$

Dosage de l'azote :(Réduction en tube scellé, puis Kjeldahl)

Subst.: 0,0618 g H_2SO_4 (0,1 N) = 0,35 cm^3 soit 0,79 % N

Dosage du chlore : (Parr)

Subst.: 0,0547 g $AgNO_3$ (0,04 N) = 2,85 cm^3 soit 7,40 % Cl

Dosage du groupe méthoxyle : (Zeisel-Vieboeck)

Subst.: 0,1344 g $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) = 0,72 cm^3 soit 0,30 % $-OCH_3$

Fraction$(V_2-V_3)3$.

$n_D^{20} = 1,4803$ $d_4^{20} = 0,892$

Dosage de l'azote : (Kjeldahl)

Subst.: 0,0734 g H_2SO_4 (0,1 N) = 1,43 cm^3 soit 2,73 % N.

Dosage de l'azote : (Réduction en tube scellé, puis Kjeldahl)

Subst.: 0,0513 g H_2SO_4 (0,1 N) = 1,02 cm^3 soit 2,48 % N.

Dosage du chlore : (Parr) - néant -

Dosage du groupe méthoxyle : (Zeisel-Vieboeck)

Subst.: 0,0746 g $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) = 1,55 cm^3 soit 1,78 % $-OCH_3$

III) NITROSOCHLORURES DES HYDROCARBURES EN C_{14}-C_{15}

I) HYDROGENATION SOUS PRESSION.

Nous constatons les mêmes phénomènes que pour l'hydrogénation des nitrosochlorures des hydrocarbures en C_{12}-C_{13}. Les résultats sont groupés dans le tableau suivant :

Essai	Hydrocarbure engagé en g.	NOCl engagé en g.	Subst. hydrogénée en g.	CH_3OH en cm^3	Heptane en cm^3	Ni en g.	Durée en heures	t. en °C	Cl^- dans le filtrat en g.	Cl^- de NOCl en g.
1	17,5	7,2	.....	100	un peu d'hexane	15	3 3/4	57	2,1	3,90
2	16,5	6,8	20	100		15	3	66	1,48	3,69
3	26	7,2	29,5	50	50	15	4	73	1,66	3,90
4	52	13	61	60	60	30	3 2/3	67	3,44	7,05
5	52	12,3	.....	100	100	30	4 1/2	70	3,56	6,67

Les filtrats présentent les mêmes aspects que ceux en C_{12}-C_{13}.

II) OBTENTION DE LA PARTIE AMINEE.

Nous procédons de la même manière que pour les amines en C_{12}-C_{13}. L'addition de 600 cm^3 d'eau et 300 cm^3 d'éther aux résidus des filtrats forment deux couches.

1) Couche inférieure.(vert pomme)

Après alcalinisation par 10 g de soude, nous filtrons l'hydroxyde de nickel formé. Ce dernier est lavé à l'éther et séché (8,3 g).

2) Couche supérieure.(rouge-brun)

L'addition de 400 cm^3 d'eau donne deux couches :

a) couche supérieure brune trouble (voir étude des parties non-salifiées)

b) couche inférieure : café au lait.

La couche "b" est traitée par de la soude et la partie huileuse supérieure formée est extraite à l'éther. Nous évaporons et traitons par de l'acide chlorhydrique en milieu alcoolique. Il se forme un précipité (1,8 g sec) qui est du chlorure de sodium impur.

Le mélange évaporé donne une huile rouge-brun.(4,3 g).

Analyse de ce résidu :

Dosage du chlorure :

Subst.: 0,1384 g $AgNO_3$ (0,04 N) = 6,35 cm³ soit 6,53 % Cl

Dosage de l'azote : (Kjeldahl)

Subst.: 0,1559 g H_2SO_4 (0,1 N) = 3,20 cm³ soit 2,87 % N.

$\frac{\text{Nb atome Cl}}{\text{Nb atome N}} = 0,9$

Cette huile, reprise par l'eau, est alcalinisée par de la soude. La boue formée à la surface est extraite à l'éther, séchée sur de la potasse solide. Le résidu obtenu, après départ de l'éther, est distillé.

fract.I	E_{12} = 0-120°C	(2couches jaunâtres)	1,0 g
fract.II	E_{12} = 120-178°C	(jaunâtre)	12,5 g
fract.III	E_{12} = 178-315°C	(jaune-brun)	32 g
résidu brun.			

Pendant la distillation des fumées se forment.

La fraction II est distillée à nouveau.

E_8 = 120-165°C (jaune pâle dépôt blanc dans le fond).12,05 g

résidu brun..... 0,3 g

Analyse :

Dosage de l'azote : (Kjeldahl)

Subst.: 0,1492 g H_2SO_4 (0,1 N) = 1,73 cm³ soit 1,62 % N.

Dosage du groupe méthoxyle : (Zeisel-Vieboeck)

Subst.: 0,1198 g $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) = 2,02 cm³ soit 0,87 % $-OCH_3$

Dosage de l'amine libre :

Subst.: 0,1594 g HCl (0,1 N) = 1,65 cm³

soit une mole HCl neutralise 967 g de mélange.

Rendement (à partir des doubles liaisons engagées) : 2,2 %

III) ETUDE DES PARTIES NON SALIFIEES.

La couche "a", par décantation donne trois couches.

Les deux couches inférieures sont traitées par de la soude et les parties brunes supérieures formées sont extraites à l'éther. La partie éthérée est réunie à celle obtenue par traitement de la couche "b". La couche supérieure, après séchage et élimination de l'éther est distillée sous pression réduite.

fract. principale : E_4 = 125-160°C 63,5 g

résidu noir important.

Nous distillons à nouveau.

fract.I	E_4 = 83-90°C	(blanc trouble)	0,62 % N	2,5 g
fract.II	E_4 = 90-100	(légt. jaune)		32,5 g
fract.III	E_4 = 100-120	(jaune foncé)	0,26 % N	13,6 g
fract.IV	E_4 = 120-140			7,8 g
fract.V	E_4 = 140-170	(pâteux-jaune)	1,62 % N	3,2 g

résidu noir.

CONCLUSION.

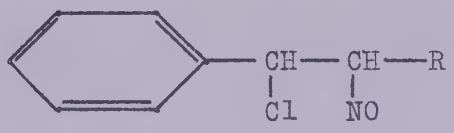
Nous voulions voir si, à partir de ces mélanges industriels, il était possible d'obtenir des amines. Il s'en forme effectivement, mais en faibles quantités.

-=-=-=-=-=-=-

Série aromatique

Nous avons hydrogéné les nitrosochlorures sous leur forme cristallisée en général. Le nitrosochlorure du styrolène a été déjà hydrogéné avec succès à pression ordinaire par Holbein (5) en β-phényléthylamine. Nous avons examiné son comportement sous pression pour nous familiariser avec les termes plus longs de la série.

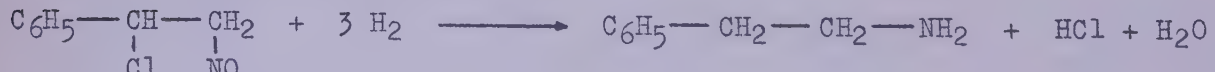
1 - Nitrosochlorures du type :



I) NITROSOCHLORURE DU STYROLENE : P.F. 87-88°C

Pour le préparer, nous avons suivi les indications de Mr. Perrot (53)

I) HYDROGENATION SOUS PRESSION DU PRODUIT PUR.



- Subst. : 5,1 g
- Ni : 10 g d'alliage
- Solvant : 90 cm^3 de méthanol
- Pression : 46 kg
- t. : 45°C
- Durée : totale : 3 heures 3/4 ; de chauffage : 2 heures 3/4

Le filtrat, alcalin au tournesol, contient des ions Ni^{++}. Le nickel, attaqué par de l'acide sulfurique (4 N) ne laisse aucun résidu.

Analyse dans le filtrat :

Dosage du chlorure :

Prise : 5 cm^3 (sur 250 cm^3) $AgNO_3$ (0,04 N) = 12,08 cm^3

Cl^- correspondant..... 0,858 g

Cl^- calculé d'après le nitrosochlorure engagé..... 1,068 g

Dosage du Ni^{++}.

Prise : 10 cm^3 (sur 250 cm^3)

Ni-diméthylglyoxime..... 0,046 g

Ni^{++} correspondant..... 0,233 g

Cl^- correspondant..... 0,282 g

Après acidification, nous évaporons le méthanol et obtenons un résidu constitué en partie d'écailles brillantes légèrement colorées en vert.

(2,15 g contenant 1,63 g de chlorhydrate de β-phényléthylamine)

Chlorhydrate théorique à obtenir d'après le nitrosochlorure engagé : 4,74 g, soit un rendement de 33,4 %.

Après une cristallisation dans l'acide chlorhydrique (2 N) et deux dans l'alcool absolu, il fond à 215-218°C (littérature, pour le chlorhydrate de β-phényléthylamine : F = 216-217°C)

Analyse :

Dosage du chlorure :

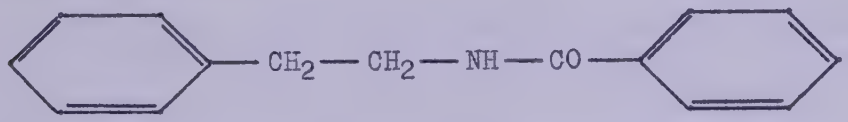
Subst.: 0,0571 g $AgNO_3$ (0,04 N) = 9,30 cm^3 soit 23,06 % Cl

Dosage de l'azote : (Kjeldahl)

Subst.: 0,0648 g H_2SO_4 (0,1 N) = 4,13 cm^3 soit 8,92 % N.

Calculé pour $C_8H_9NH_2,HCl$ { 22,55 % Cl ; 8,88 % N

II) DERIVE BENZOYLE :

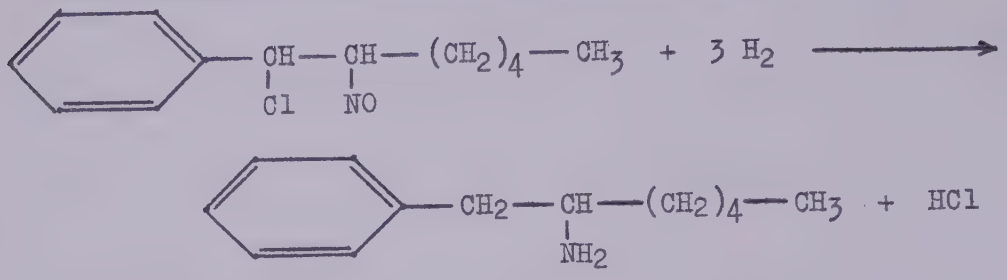


1,5 g de chlorhydrate, traité selon la méthode de Schotten-Baumann (56), donnent 1,9 g de petites paillettes incolores. Fusion : 115-117°C, après une cristallisation dans l'alcool.

(Littérature ; 116°C)

II) NITROSOCHLORURE DU PHENYL-1 HEPTENE-1 : P.F. = 104-105°C

I) HYDROGENATION SOUS PRESSION DU PRODUIT PUR.



- Subst. : 4,4 g
- Ni : 12 g d'alliage
- Solvant : 70 cm3 de méthanol
- Pression : 50 kg
- t. : 50°C
- Durée : (totale : 6 heures (de chauffage : 2 heures 1/2

Le nickel traité par de l'acide sulfurique (4 N) ne laisse pas de résidu. Le filtrat, neutre au tournesol, d'aspect jaunâtre, renferme des ions Ni^{++}.

Dosage du Cl^- dans le filtrat.

Prise : 5 cm3 (sur 125 cm3) $AgNO_3$ (0,04 N) = 11,20 cm3

Cl^- correspondant..... 0,398 g

Cl calculé d'après le nitrosochlorure engagé..... 0,652 g

Après acidification, nous évaporons le méthanol, puis ajoutons 200 cm3 d'eau. Nous extrayons à l'éther les parties huileuses jaune-brun. La phase aqueuse évaporée laisse un résidu verdâtre et hygroscopique (1,5 g sec).

Rendement en chlorhydrate (calculé à partir du nitrosochlorure engagé)..... 35,8 %

Rendement en chlorhydrate (calculé à partir de l'hydrocarbure engagé)..... 16,2 %

4,4 g de nitrosochlorure sont obtenus à partir de 7,1 g d'hydrocarbure. Nous devrions obtenir théoriquement 9,27 g de chlorhydrate.

Rendement = $\frac{1,5}{9,27}$ = 16,2 % par rapport à l'hydrocarbure de départ.

Analyse dans ce résidu :

Dosage du chlorure :

Subst.: 0,0727 g $AgNO_3$ (0,04 N) = 9,2 cm3 soit 17,9 % Cl.

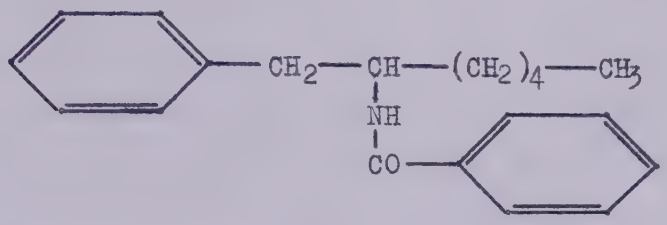
Dosage de l'azote : (Kjeldahl)

Subst.: 0,0560 g H_2SO_4 (0,1 N) = 2,95 cm^3 soit 7,43 % N.

Calculé pour $C_{13}H_{21}N,HCl$ { 15,6 % Cl / 6,16 % N

$\frac{\text{Nb atome N}}{\text{Nb atome Cl}} = 1,05$

II) DERIVE BENZOYLE.



Le résidu verdâtre (1,5 g) traité par le chlorure de benzoyle, selon la méthode de Schooten-Baumann, donne 2,3 g d'un précipité incolore granuleux.

Il fond de 101 à 117°C, en se ramollissant à 93°C. Il est soluble dans l'eau bouillante, la soude (N), peu soluble dans la ligroïne (E = 60-80°C), soluble dans l'alcool et le benzène. Porté à ébullition dans la ligroïne, il devient blanc et se met en flocons (1,3 g).

Il fond à 123,5-125°C, en se ramollissant vers 119°C, après deux cristallisations dans un élange : 1 partie de benzène + 2 parties de ligroïne.

Analyse :

Dosage de l'azote : (Kjeldahl)

Subst.: 0,0807 g H_2SO_4 (0,1 N) = 2,80 cm^3 soit 4,87 % N.

Calculé pour $C_{21}H_{25}ON$: 4,75 % N.

Remarque : un autre essai à partir de 4,7 g de nitrosochlorure donne 1,8 g de chlorhydrate, soit un rendement de 18,1 % à partir de l'hydrocarbure.

III) HYDROGENATION SOUS PRESSION DU PRODUIT BRUT DE REACTION DU CHLORURE DE NITROSYLE SUR LE PHENYL-1 HEPTENE-1.

Subst.	:	6,0 g d'huile verte provenant de l'action de 2,04 g de NOCl sur 4,5 g d'hydrocarbure.
Ni	:	10 g d'alliage
Solvant	:	130 cm^3 de méthanol
Pression	:	55 kg
t.	:	67°C
Durée	:	{ totale : 4 heures 2/3 / de chauffage : 4 heures 2/3

Le filtrat jaune verdâtre est neutre au tournesol. Il brunit à l'air et contient des ions Ni^{++}.

Analyse dans le filtrat :

Dosage du chlorure :

Prise 10 cm^3 (sur 250 cm^3) $AgNO_3$ (0,04 N) = 18,0 cm^3

Cl^- correspondant : 0,638 g

Dosage du Ni^{++}.

Prise : 25 cm^3 (sur 250 cm^3)

Diméthylglyoxime de nickel : 0,0849 g
Ni^{++} correspondant.....: 0,1725 g
Cl^- correspondant.. .....: 0,209 g

Le filtrat acidifié est évaporé à sec. Dans le résidu rouge brun, dilué avec 100 cm^3 d'eau, nous extrayons à l'éther.

La phase aqueuse est alors évaporée.

Le résidu (1,9 g séché à 110°C sous vide) est repris par du chloroforme, il laisse une partie insoluble (0,8 g).

Analyse :

Dosage du chlorure :

Subst.: 0,0410 g $AgNO_3$ (0,04 N) = 13,35 cm^3 soit 46,3 % Cl

Dosage de l'azote : (Kjeldahl)

Subst.: 0,0567 g H_2SO_4 (0,1 N) = 3,27 cm^3 soit 8,07 % N.

Calculé pour $NiCl_2$: 54,7 % Cl

Le précipité est constitué par du chlorure de nickel en grande partie. La partie chloroformique, additionnée de ligroïne, ne donne aucun précipité; nous évaporons et récupérons 1,1 g de résidu.

Rendement : Calculé à partir de l'hydrocarbure engagé et de ce résidu : 18,7%

Si nous calculons le rendement à partir de Cl^-, nous trouvons : 27,81 % en tenant compte du Ni^{++}. Il existe donc un autre corps en plus du chlorhydrate de l'amine et du chlorure de nickel, du chlorure d'ammonium sans doute, car en milieu alcalin (NaOH), une forte odeur d'ammoniac se dégage.

Dérivé benzoylé :

Traité selon la méthode de Schotten-Baumann, une partie de ce résidu donne une substance incolore qui, après une cristallisation dans le mélange (1 partie de benzène + 2 parties de ligroïne), fond à 120-122°C.

Analyse :

Dosage de l'azote : (Kjeldahl)

Subst.: 0,0858 g H_2SO_4 (0,1 N) = 2,98 cm^3 soit 4,85 % N.

Calculé pour $C_{21}H_{25}ON$: 4,75 %

IV) HYDROGENATION A PRESSION ORDINAIRE DU PRODUIT PUR.

Subst. : 4,0 g
Ni : 5 g d'alliage
Solvant : 60 cm^3 de méthanol
Durée : 5 heures et demie.

Volume fixé ramené aux conditions normales : 464 cm^3

Volume théorique (calculé d'après le nitrosochlorure engagé).....: 1122 cm^3

Le nickel, traité par de l'acide sulfurique dilué, laisse déposer 0,4 g de matière solide qui fond de 101 à 103°C. C'est du nitrosochlorure non transformé. Le filtrat, vert clair, neutre au tournesol, contient des ions Ni^{++} en abondance.

Dosage du Cl^- dans le filtrat :

Prise : 5 cm^3 $AgNO_3$ (0,04 N) = 12,35 cm^3

Cl^- correspondant..... 0,350 g

Cl calculé d'après le nitrosochlorure introduit en tenant compte des 0,4 g de nitrosochlorure récupéré..... 0,533 g

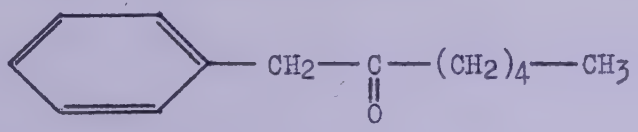
Cl calculé d'après H_2 fixé..... 0,245 g

Rendement de l'opération calculé d'après H_2 fixé :

1) calculé d'après le nitrosochlorure engagé..... 41 %
2) calculé d'après l'hydrocarbure engagé..... 18 %

V) SYNTHESE DE L'AMINO-2 PHENYL-1 HEPTANE A PARTIR DE L'AMYLBENZYLCETONE.

a) Préparation de l'amylbenzylcétone.



Nous avons suivi la méthode que Blaise (55) a utilisée pour préparer l'isoamylbenzylcétone.

21,8 g de nitrile caproïque, en solution dans l'éther, sont ajoutés peu à peu à une solution éthérée de chlorure de benzylmagnésium (obtenue à partir de 8 g de magnésium et de 44 g de chlorure de benzyle dans l'éther) pendant 20 minutes. Après une heure de chauffage au bain-marie, nous versons sur de la glace et neutralisons par l'acide sulfurique 2 N. La cétone est ensuite extraite à l'éther, puis séchée sur du chlorure de calcium. Le résidu, après évaporation de l'éther, est distillé sous vide partiel.

fract. principale E_{16} = 115-159°C 22,8 g

Nous distillons à nouveau.

fract.I E_{16} = 101-145°C (jaune) 6,5 g

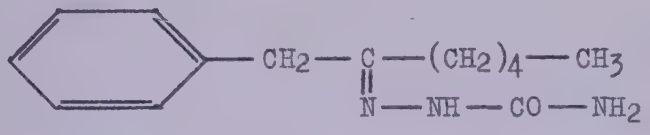
fract.II E_{16} = 145-149°C (jaune trouble) 14,4 g

Constantes de la fraction II.

n_D^{19} = 1,5074 d_4^{19} = 0,955

RM observée = 59,23 RM calculée = 58,64

b) Formation de la semi-carbazone.



L'action de 0,4 g de chlorhydrate de semi-carbazide sur 0,4 g de cétone en milieu acétique donne par agitation 0,5 g d'un précipité incolore.

F. = 114-124°C.

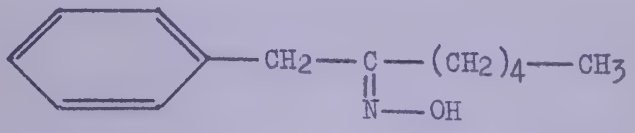
Nous cristallisons une fois dans la ligroïne. F. = 124-128°C

Dosage de l'azote : (Kjeldahl, après réduction en tube scellé).

Subst.: 0,0577 g H_2SO_4 (0,1 N) = 7,07 cm3 soit 17,14 % N.

Calculé pour $C_{14}H_{21}ON_3$ = 17,0 % N.

c) Préparation de l'amylbenzylcétoxime.



Nous dissolvons 5 g de chlorhydrate d'hydroxylamine et 5 g d'acétate de potassium dans 35 cm3 d'eau. A cette solution, nous ajoutons 5 g d'amylbenzylcétone, puis 60 cm3 d'alcool éthylique afin de faire disparaître le trouble formé par la cétone.

Après deux heures de chauffage au bain-marie, nous versons dans l'eau. Il se forme un trouble blanc qui est extrait à l'éther. Après sé-

chage de l'éther sur du chlorure de calcium, nous l'éliminons et obtenons un résidu huileux légèrement verdâtre d'odeur acétique (6 g).

Dosage de l'acide acétique dans ce résidu :

Subst.: 0,1239 g NaOH (0,05 N) = 2,7 cm³
soit 0,411 g d'acide acétique dans le mélange.

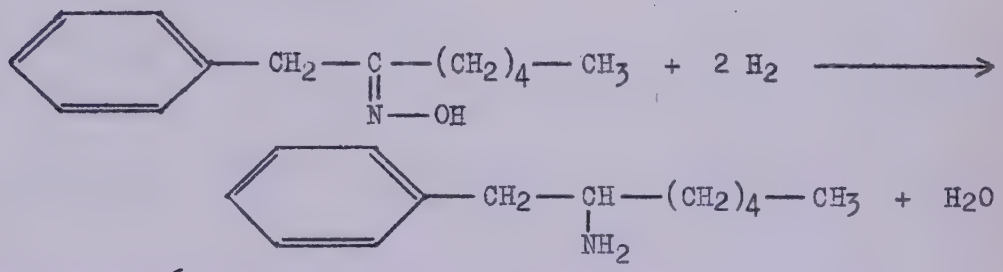
Après addition d'éther, nous neutralisons l'acide par du bicarbonate de sodium (0,8 g dans 20 cm³ d'eau). Nous évaporons l'éther et recueillons de nouveau une huile (4,5 g).

Dosage de l'azote :

Subst.: 0,1046 g H_2SO_4 (0,1 N) = 4,52 cm³ soit 6,05 % N.

Calculé pour $C_{13}H_{19}ON$: 6,83 % N.

d) Hydrogénation catalytique sous pression de l'amylbenzylcétoxime en amino-2 phényl-1 heptane.



- Oxime : 4,5 g
- Ni : à partir de 6 g d'alliage
- Méthanol : 70 cm³
- Pression : 35 kg
- t. : 64 °C
- Durée : totale : 4 heures 15 minutes ; de chauffage : 4 heures

Le filtrat est trouble, incolore, alcalin au tournesol. Il ne contient pas d'ions Ni^{++}. Après neutralisation par 10 cm³ d'acide chlorhydrique 2 N la solution s'éclaircit. Le méthanol est évaporé. Le résidu, repris par de l'eau, est évaporé après extraction à l'éther de la partie non-salifiée.

Résidu incolore sec : 3,9 g
Rendement en chlorhydrate : 78 % (à partir de 4,5 g d'oxime huileuse).

Analyse :

Dosage de l'azote : (Kjeldahl)

Subst.: 0,0877 g H_2SO_4 (0,1 N) = 3,77 cm³ soit 6,01 % N

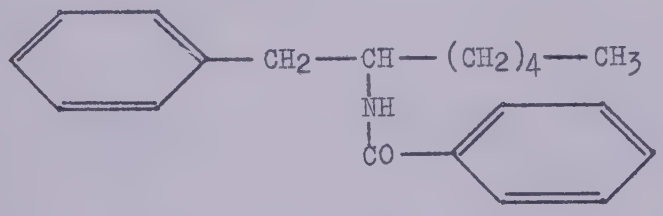
Dosage du chlorure :

Subst.: 0,0747 g $AgNO_3$ (0,04 N) = 8,55 cm^3 soit 16,25 % Cl

Calculé pour $C_{13}H_{21}N,HCl$: (6,15 % N. (15,61 % Cl.

Le chlorhydrate, par dissolution à chaud dans de l'acide chlorhydrique dilué et dans de l'eau, donne une huile. Il fond de 81 à 86°C en restant encore pâteux.

c) Dérivé benzoylé de l'amino-2 phényl-1 heptane.



0,5 g de chlorhydrate sont traités, selon le procédé de Schotten-Baumann, et donnent 0,6 g d'un précipité incolore. Il fond à 120-124°C, en se ramollissant dès 116°C.

Il cristallise en fines aiguilles duveteuses d'un mélange (1 partie de benzène + 2 parties de ligroïne) (0,5 g). F. = 124-125,5°C

Dosage de l'azote : (Kjeldahl)

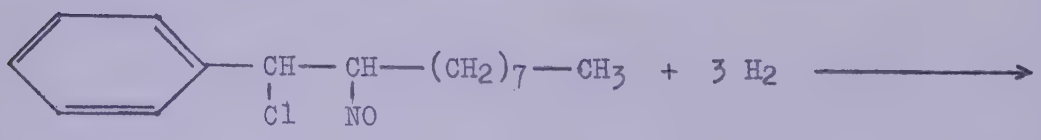
Subst.: 0,0740 g H_2SO_4 (0,1 N) = 2,59 cm^3 soit 4,92 % N.

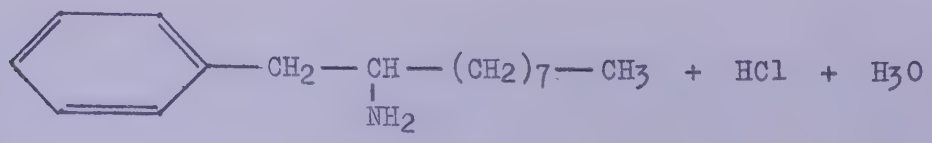
Calculé pour $C_{20}H_{25}ON$: 4,75 % N.

Le mélange de ce dérivé benzoylé et de celui de l'amino-2 phényl-1 heptane, obtenu à partir du nitrosochlorure du phényl-1 heptène-1, fond à 124-125,5°C. Ces deux substances sont donc bien identiques.

III) NITROSOCHLORURE DU PHENYL-1 DECENE-1. F. = 83,5-84°C

I) HYDROGENATION SOUS PRESSION DU PRODUIT BRUT DE LA REACTION DU CHLORURE DE NITROSYLE SUR LE PHENYL-1 DECENE-1.





Subst. : 5,2 g provenant de l'action de 1,63 g de NOCl sur 4,0 g d'hydrocarbure.
Ni : 10 g d'alliage
Solvant : 115 cm³ de méthanol
Pression : 57 kg
t. : 60°C
Durée : totale : 4 heures 10 minutes
de chauffage : 3 heures 45 minutes.

Le filtrat est jaune, neutre au tournesol.

Analyse dans le filtrat :

Dosage du chlorure :

Prise : 10 cm³ (sur 250 cm³) $AgNO_3$ (0,04 N) = 15,3 cm³

Cl^- correspondant : 0,543 g.

Dosage de Ni^{++} :

Prise 25 cm³ (sur 250 cm³)

diméthylglyoxime de nickel : 0,0179 g

Ni correspondant.....: 0,0364 g

Cl^- correspondant.....: 0,0442 g

Le méthanol est éliminé après acidification. Nous ajoutons de l'eau, extrayons à l'éther et évaporons la partie aqueuse. Nous renouvelons cette opération deux fois : (résidu vert: 0,5 g sec).

Le produit brut de l'action de 1,35 g de chlorure de nitrosyle sur 4,5 g de phényldécène, hydrogéné dans les mêmes conditions que dans l'essai précédent, conduit à un résidu vert et gélatineux (1,4 g).

Analyse :

Dosage du chlorure :

Subst.: 0,0863 g $AgNO_3$ (0,04 N) = 12,7 cm³ soit 22,3 % Cl.

Dosage de l'azote : (Kjeldahl)

Subst.: 0,0595 g H_2SO_4 (0,1 N) = 2,43 cm³ soit 5,72 % N.

Calculé pour $C_{16}H_{25}NH_2,HCl$: 13,2 Cl
5,2 N.

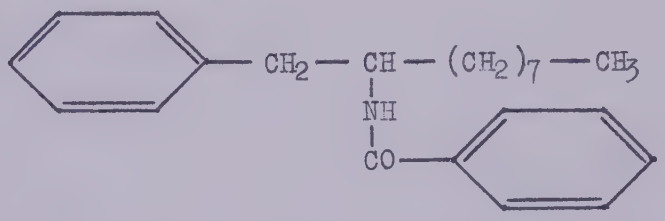
$$\frac{\text{Nb atome Cl}}{\text{Nb atome N}} = 1,54$$

Dosage du groupe méthoxyle : (Zeisel-Viebocck)

Subst.: 0,1300 g $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) = 0,67 cm³ soit 0,28 % $-OCH_3$

Ce résidu est dissous dans de l'alcool; nous ajoutons de l'éther. Un trouble apparaît, nous filtrons et recueillons 0,1 g de précipité qui se colore en jaune à l'air. Il présente toutes les caractéristiques du chlorure d'ammonium. L'évaporation de la solution alcool-éther laisse 0,9 g de résidu pâteux.

II) DERIVE BENZOYLE.



Ce résidu (0,9 g), traité selon la méthode de Schotten-Baumann, donne un précipité incolore, séché sur une assiette poreuse (0,8 g). Après une cristallisation dans 30 cm^3 d'un mélange (1 partie de benzène + 3 parties de ligroïne), il fond à 117,5-119,5°C, en se contractant un peu auparavant.

Dosage de l'azote : (Kjeldahl)

Subst.: 0,0796 g H_2SO_4 (0,1 N) = 2,50 cm^3 soit 4,39 % N.

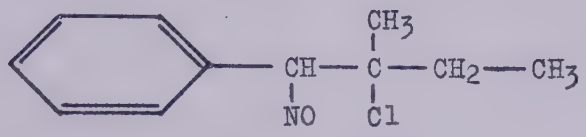
Calculé pour $C_{23}H_{31}ON$: 4,16 % N.

Remarque : Le résidu de l'hydrogénation d'un autre essai, traité selon la méthode de Schotten-Baumann, nous a fourni du benzamide. Cette formation s'explique par la présence de chlorure d'ammonium qui, par action du chlorure de benzoyle, conduit au benzamide.

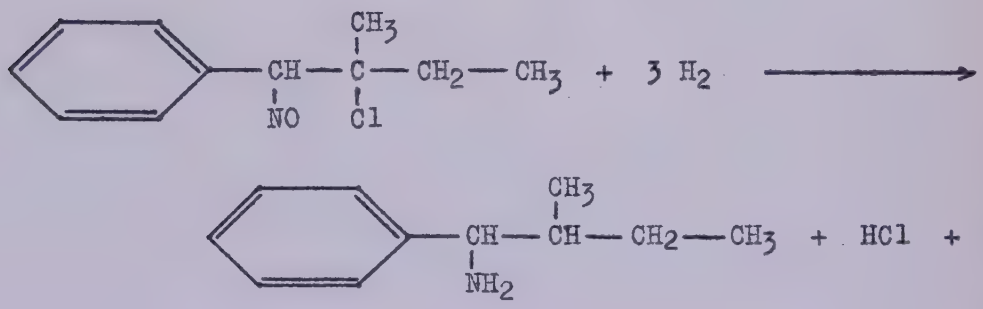
2 - Nitrosochlorure du méthyl-2 phényl-1 butène-1

(F. : 102-105°C)

Tout au cours de cette étude, nous donnons au nitrosochlorure la formule :



I) HYDROGENATION SOUS PRESSION DU PRODUIT PUR.



Subst.	: 3,3 g
Ni	: 8 g d'alliage
Solvant	: 105 cm³ de méthanol
Pression	: 50 kg
t.	: 50°C
Durée	: (totale : 5 heures (de chauffage : 2 heures à 50°C.

Le filtrat est légèrement alcalin au tournesol et contient des ions Ni^{++}.

Dosage de Cl^- dans le filtrat :

Prise : 10 cm³ (sur 250 cm³) $AgNO_3$ (0,04 N) = 5,65 cm³

Cl^- correspondant : 0,20 g.

Après acidification et évaporation du méthanol, nous extrayons les parties non-salifiées à l'éther. La partie aqueuse évaporée donne un résidu (0,7 g). Après une cristallisation dans l'alcool, il laisse déposer quelques aiguilles blanches (0,6 g). F. = 130-200°C.

Analyse :

Dosage de l'azote : (Kjeldahl)

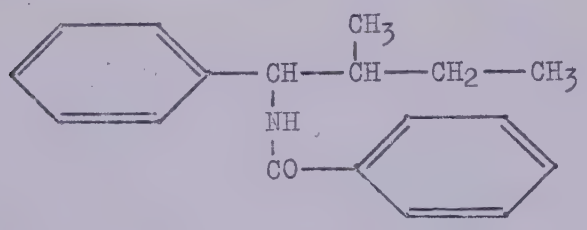
Subst. : 0,0393 g H_2SO_4 (0,1 N) = 2,38 cm³ soit 8,48 % N.

Dosage du chlorure :

Subst.: 0,0779 g $AgNO_3$ (0,04 N) = 11,9 cm³ soit 21,7 % Cl.

Calculé pour $C_{11}H_{15}NH_2,HCl$ (7,02 % N ; 17,8 % Cl)

II) DERIVE BENZOYLE.



1,5 g de chlorhydrate, traité par le chlorure de benzoyle selon le procédé habituel, fournit 0,8 g de précipité. Après une cristallisation dans un mélange (1 partie de benzène + 3 parties de ligroïne), nous obtenons 0,3 g de petites aiguilles fines incolores. F. = 162-166°C.

Dosage de l'azote :

Subst.: 0,0626 g H_2SO_4 (0,1 N) = 2,43 cm³ soit 5,43 % N.

Calculé pour $C_{18}H_{21}ON$ = 5,24 % N.

III) HYDROGENATION A PRESSION ORDINAIRE DU PRODUIT PUR.

Subst. : 4,5 g
Ni : 5 g d'alliage(+ 5 g en cours d'opération)
Solvant : 70 cm³ (+ 25 cm³ en cours d'opération) de méthanol
Durée : 7 heures

Volume fixé ramené aux conditions normales : 655 cm³

Volume théorique, calculé à partir du nitrosochlorure engagé.....: 1430 cm³

Le filtrat, d'odeur agréable, légèrement alcalin au tournesol, contient peu d'ions Ni^{++}. Le Ni attaqué par de l'acide sulfurique (4 N) laisse 0,5 g de précipité incolore.

Dosage de Cl^- dans le filtrat :

Prise : 5 cm³ (sur 133 cm³) $AgNO_3$ (0,04 N) = 9,55 cm³

Cl^- correspondant..... 0,360 g

Cl (calculé d'après H_2 fixé)..... 0,346 g

Cl (calculé d'après le nitroso-chlorure engagé)..... 0,755 g

Le méthanol, éliminé sur bain-marie après acidification par de l'acide chlorhydrique, laisse un résidu blanc verdâtre hygroscopique : (1,85 g)

Analyse :

Dosage de l'azote : (Kjeldahl)

Subst.: 0,0484 g H_2SO_4 (0,1 N) = 2,29 cm³ soit 6,62 % N.

Dosage du chlorure :

Subst.: 0,0670 g $AgNO_3$ (0,04 N) = 8,1 cm³ soit 16,7 % Cl.

Calculé pour $C_{11}H_{15}NH_2,HCl$: (7,01 % N ; 17,8 % Cl)

$\frac{\text{Nb atome N}}{\text{Nb atome Cl}} = 0,94$

Dosage du groupe méthoxyle : (Zeisel-Vieboeck)

Subst. : 0,0424 g $Na_2S_2O_3$ (0,1 N) = 1,5 cm³ soit 1,83 % $-OCH_3$

RESUME

Au cours de ce présent travail, nous avons examiné la possibilité d'obtenir des amines à partir des nitrosochlorures soumis à l'hydrogénation catalytique en présence de nickel de Raney. Les nitrosochlorures choisis ont été préparés à partir d'hydrocarbures éthyléniques à longue chaîne.

Dans la première partie, nous décrivons les méthodes de préparations de nos matières premières. Les hydrocarbures éthyléniques de la série aliphatique sont, soit des mélanges industriels, soit des hydrocarbures obtenus à partir d'alcools commerciaux par action d'acide sulfurique ou d'oxychlorure de phosphore. En série aromatique, les alcools de départ ont tous été préparés selon le procédé de Grignard. La deshydratation de ces alcools s'effectue facilement, soit au moyen d'acide sulfurique, soit par l'anhydride acétique. Le p.tolyl-1 heptanol-1 et l'α-naphtyl-1 heptanol-1 et les hydrocarbures auxquels ils conduisent par deshydratation ne sont pas cités dans la littérature.

La seconde partie est consacrée à la préparation des nitrosochlorures. Nous avons passé rapidement sur les nitrosochlorures de la série aliphatique que nous n'avons pas isolés à l'état pur en général, pour nous étendre plus longuement sur le nitrosochlorure du phényl-1 heptène-1. Ce dernier a servi d'étude de base à ceux de ses homologues : le p.tolyl-1 heptène-1 et l'α-naphtyl-1 heptène-1 et au nitrosochlorure du phényl-1 décène-1. Tous ces nitrosochlorures n'ont pas encore été signalés dans la littérature.

Dans la troisième partie, la plus importante, nous relatons les résultats de l'hydrogénation de ces nitrosochlorures. Nous avons opéré en présence de nickel de Raney à pression ordinaire et surtout sous pression en chauffant vers 50°C.

Nous montrons que les nitrosochlorures de l'isobutylène conduisent respectivement au chlorhydrate de l'isobutylamine et à celui de l'amino-2 méthyl-3 butane avec de bons rendements. A partir des produits bruts de la réaction du chlorure de nitrosyle sur l'éthyl-2 hexène-1, le nonène et le décène, nous avons préparé et isolé des amines avec des rendements de 25 % par rapport aux hydrocarbures. En partant des mélanges d'hydrocarbures industriels, du dodécène et de l'hexadécène, nous montrons qu'il est possible, bien que les rendements soient très faibles, d'obtenir des produits aminés.

En série aromatique, nous avons trouvé plus commode d'isoler les amines obtenues qui n'étaient pas encore décrites dans la littérature, sous la forme de leur dérivé benzoylé permettant de les caractériser. Pour déterminer la place du groupement fonctionnel $-NH_2$ dans ce type d'amines, nous avons étudié en particulier la constitution de la phénylheptylamine obtenue par l'hydrogénation du nitrosochlorure provenant de l'action du chlorure de nitrosyle sur le phényl-1 heptène. Le dérivé benzoylé de cette amine est identique au dérivé benzoylé de l'amino-2 phényl-1 heptane obtenu par synthèse magnésienne. Nous avons donc la preuve que le chlorure de nitrosyle s'additionne aux hydrocarbures du type $Ar-CH=CH-R$ de telle sorte que l'atome de chlore se fixe sur le carbone le plus proche du noyau.

En hydrogénant sous pression nos produits, nous avons constaté que la fixation de l'hydrogène se fait au mieux aux environs de 45°C.

Nous avons opéré dans le méthanol qui est un des meilleurs solvants pour l'hydrogénation catalytique, mais il est capable dans certains cas de réagir avec les nitrosochlorures pour former des dérivés méthoxylés. C'est pourquoi les amines brutes obtenues sont souillées d'éthers méthyliques d'amino-alcools.

En résumé, tant en série aliphatique qu'en série aromatique, l'hydrogénation des nitrosochlorures est une voie d'accès aux amines.

-=-=-=-=-=-=-=-

B I B L I O G R A P H I E

(1) - R.PERROT et R.HOLBEIN, Bull.Soc.Chim., 578 et 690 (1949)
R.PERROT et R.HOLBEIN, C.R. Acad.Sci., 234, 2617 (1952)

(2) - G.R.CLEMO et J.O.HARRIS, J.Chem.Soc., 22 (1951)

(3) - P.TÖNNIES, Ber., 12, 169 (1879)

(4) - J.A.CROWDER, M.A.KISE et G.A.NESTY (Solvay Process Company), U.S.P. 2.394.430 (1946)

(5) - R.HOLBEIN, Thèse Strasbourg (1953)

(6) - R.PERROT et P.WODEY, Bull.Soc.Chim., 797 (1951)

(7) - S.W.PARR, J.Am.Chem.Soc., 30, 764 (1903)

(8) - B.WURZSCHMITT, Chem.Ztg., 74, N° 27.359 (1950)

(9) - F.VIEBOECK, Ber., 63, 2818 et 3207 (1930)

(10) - P.C.Mac ILHINEY, J.Am.Chem.Soc., 16, 275 (1894)
J.Am.Chem.Soc., 21,1084 (1899)

(11) - K.URHIG et H.LEVIN, Ind.Eng.Chem., (Anal.Ed.) 13, 90-92 (1941)

(12) - H.GROSSE-OETRINGHAUS, Brennstoff-chem. 19, 417 (1938)
Petroleum, 35, 75 (1939)

(13) - A.W.FRANCIS, Ind.Eng.Chem., 18, 821 (1926)

(14) - Ch.GIRARD et J.A.PABST, Bull.Soc.Chim., 30, 522 (1878)

(15) - C.W.WHITTAKER, F.O.LUNDSTROM et A.R.MERZ, Ind.Eng.Chem., 23, 1410 (1931)

(16) - H.P.KAUFMANN, Z.Untersuch.Lebensm., 51, 3 (1926)

(17) - A.PERRET et R.PERROT, C.R.Acad.Sci., 193, 937-9 (1931)

(18) - H.A.Ir BEECKHUIS, (Solvay Process Company) U.S.P. 2.215.450 (1940)

(19) - W.KOMAREWSKY, W.JOHNSTONE et P.YODER, J.Am.Chem.Soc., 56, 2705-7 (1934)

(20) - J.B.SENDERENS, C.R.Acad.Sci., 154, 777 (1912)

(21) - ,, ,, 154, 778 (1912)

(22) - ,, Ann.Chim., (9), 18, 123

(23) - J.B.SENDERENS, C.R.Acad.Sci., 151, 392 (1910)

(24) - R.H.A.PLIMMER et W.J.N.BURCH, J.Chem.Soc.,282 (1929)

(25) - S.SIEGEL,W.M.BOYER et R.R.JAY, J.Am.Chem.Soc., 73, 3237-40 (1951)

(26) - A.BRUYLANTS, Bull.Soc.Chim.Belges, 59, 421-35 (1950)

(27) - V.COLACICCHI, Atti Acad.nazion.Lincei,
R.C.Cl.Sci.fis.mat.nat. (5), 19 II, 601 (1910)

(28) - F.EISENLOHR et L.SCHULZ, Ber., 57, 1815 (1924)

(29) - M.TIFFENEAU et J.LEVY, Bull.Soc.Chim.,(4) 33, 769

(30) - S.REICH, R.VAN WIJCK et C.WAELLE, Helv.Chim.Acta, 4, 245 (1921)

(31) - N.BUNGE, Ber., 4, 289 (1871)

(32) - W.A.TILDEN, J.Chem.Soc., 28, 514 (1875)
" " 31, 554 (1877)

(33) - R.PERROT, C.R.Acad.Sci., 203, 329-31 (1936)

(34) - W.A.TILDEN et M.O.FORSTER, J.Chem.Soc., 65, 324-5 (1894)
" " Proc.Chem.Soc., (London) 59-60, (1894)

(35) - J.SCHMIDT, Ber., 35, 3727-3729 (1902)

(36) - A.Y.YAKOUBOVITCH et A.L.LEMKE, J.Gen.Chem. (U.S.S.R.)
19, 607-19 (1949)

(37) - K.A.OGLOBINE, Zhur.Obshchei.Khim., 22, 2121-6 (1952)

(38) - O.WALLACH et R.SIRVERT, Lieb.Ann., 306, 278 (1899)

(39) - E.J.PRILL, U.S.P. 2.553.331 (1951)

(40) - G.SPENGLER et R.MÖLDNER, (Prague) Oel und Kohle,
40, 660-663, Heft N.R. 37/40 (1944)

(41) - J.THIELE, Ber., 27, 454-6 (1894)

(42) - M.TUOT, C.R.Acad.Sci., 204, 697-9 (1937)

(43) - L.J.BECKHAM, (Solvay Process Company) U.S.P. 2.417.675 (1947)

(44) - G.SPENGLER et R.MÖLDNER. Office Of Publications Board Report
P.B. 19360 A.L.S.O.S. Mission, R.F.R. 506 ,
Bibl.Sci.Ind.Repts., 2, 386 (1946)
Department of Commerce, Washington, D.C.

(45) - W.A.TILDEN et J.J.SUDBOROUGH, J.Chem.Soc., 63, 479 (1893)

(46) - A.KLAGES, Ber. 35, 2245-67 (1902)

(47) - R.PERROT, C.R.Acad.Sci., 202, 494-5 (1936)

(48) - M.ANSART, Thèse Lyon (1951)

(49) - W.IPATIEV, J.prakt.chem., 61, 114 (1900)

(50) - O.WALLACH, Lieb.Ann., 245, 253 (1888)

(51) - O.WALLACH et H.MULLER, Lieb.Ann., 332, 318 (1904)

(52) - F.STRAUS et W.EKHARD, Lieb.Ann., 444, 146 (1925)

(53) - R.PERROT, Thèse Paris (1939)
(54) - E.V.LYNN, J.Am.Chem.Soc., 41, 361 (1919)
(55) - E.E.BLAISE, C.R. Acad.Sci., 133, 1218 (1901)
(56) - E.BAUMANN, Ber., 19, 3218 (1886)
C.SCHOTTEN, Ber., 23, 3430 (1890)
(57) - W.HÜCKEL et P.ACKERMANN, J.prakt.chem., 136, 25-9 (1933)
(58) - J.A.GAUTIER, Chim.Anal., 35,31 (1953)
(59) - L.J.BECKHAM (Solvay Process.Company) U.S.P. 2.373.643 (1945)
(60) - S.N.DANILOV et K.A.OGLOBINE, Zhur.Obshchei.Khim., 22, 2113-21 (1952)
(61) - L.J.BECKHAM (Solvay Process.Company) U.S.P. 2.265.993 (1941)
(62) - D.J.BUTTERBAUGH (Rhom and Haas Company) U.S.P. 2.496.198 (1947)
(63) - L.J.BECKHAM, (Solvay Process Company) U.S.P. 2.435.570 (1948)
(64) - A.de CAT, Ind.Chim.Belges, 17, 657 (1952)
(65) - J.PATTISON et E.DEGERING, J.Am.Chem.Soc., 73, 611-13 (1951)
(66) - A.de CAT, Ind.Chim.Belges, 17, 841 (1952)
(67) - Don C.ILLAND et TEH-FU-YEN, J.Am.Chem.Soc., 76, 4180 (1954)
(68) - J.A.LEERMAKERS et H.G.RAMSPERGER, J.Am.Chem.Soc., 54, 1837-45 (1932)
(69) - L.MURR BROWN et CHAS.T.LESTER, J.Am.Chem.Soc., 77, 1684-85 (1955)
(70) - A.W.RALSTON, W.M.SELBY, W.O.POOL et R.H.POTTS, Ind.Eng.Chem., 32, 1093-4 (1940)
(71) - R.PAUL, Bull.Soc.Chim., 296, 331 (1940)
R.PAUL et G.HILLY, Bull.Soc.Chim., (5) 3, 2330 (1936)
(72) - R.CALAS, Bull.Soc.Chim., 6, 1393 (1939)
(73) - A.F.DIXON, J.Chem.Soc., 67, 559 (1895)
(74) - P.A.LEVENE et MARTIN KUNA, J.Biol.Chem., 140, 259-65 (1941)
(75) - J.M.LAMBERTI et P.H.WISE, J.Am.Chem.Soc., 75, 4787-9 (1954)
(76) - A.J.VAN PELT et J.P.WIBAUT, Rec.Trav.Chim., 60, 55-64 (1941)
(77) - H.GELDOF et J.P.WIBAUT, Rec.Trav.Chim., 67, 105-131 (1948)
(78) - M.BOURGUEL, Bull.Soc.Chim., 41, 1475 (1927)
(79) - P.RAMART-LUCAS et P.AMAGAT, Bull.Soc.Chim., 51, 967 (1932)
(80) - M.TUOT et M.GUYARD, Bull.Soc.Chim., 66, 1087-9 (1947)
(81) - C.LIEBERMANN, Ber., 7, 248 (1874)
(82) - E.BAMBERGER, Ber., 32, 1805 (1899)

-=-=-=-=-=-=-=-

TABLE DES MATIERES

Pages

INTRODUCTION 1

CHAPITRE PREMIER : Méthodes générales d'analyse
Provenance ou préparations des
matières de départ 3

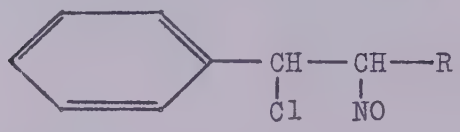
CHAPITRE DEUXIEME : Préparations et étude des nitroso-
chlorures intermédiaires.
Partie théorique 17
Partie expérimentale 26
- Hydrocarbures aliphatique 27
- Hydrocarbures aromatiques 32

CHAPITRE TROISIEME : Hydrogénation des nitrosochlorures
en vue de la préparation d'amines.
Partie théorique 43
Partie expérimentale 49
- Série aliphatique
1) Nitrosochlorures de l'isobuty-
lène et du triméthyléthylène 50
2) Nitrosochlorures aliphatiques
ayant 8 atomes de carbone et
plus 57
3) Nitrosochlorures des mélanges
d'hydrocarbures 69

Pages

- Série aromatique

1) Nitrosochlorures du type :



82

2) Nitrosochlorure du méthyl-2 phényl-1 butène-1 93

RESUME 97

BIBLIOGRAPHIE 99

D E U X I E M E T H E S E

Propositions données
par
la Faculté

LE CUIVRE ET LE COBALT DE RANEY

Vu et approuvé :

Le Doyen
de la Faculté des Sciences
de Besançon :

M. CHATELET.

Vu et permis d'imprimer :

Besançon le : 28 DÉC. 1956

Le Recteur,
Président du Conseil
de l'Université

G. RICHARD.